



Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М. Федоровского
(ФГБУ “ВИМС”)

ИНФОРМАЦИОННО- АНАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ:

МИРОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ
РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕТОДОВ И
МЕТОДИК ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И
ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**СЕРИЯ:
ПОИСКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Москва 2024 г.

Обзор 3-2

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

РЕДАКТОР-СОСТАВИТЕЛЬ:
В.В. Коротков

СОДЕРЖАНИЕ:

	стр
1. ПОЛЕВЫЕ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АППАРАТУРА И ТЕХНОЛОГИИ.....	4
1.1. Введение.....	4
1.2. Портативная макроспектроскопия в видимом и инфракрасном диапазоне.....	7
1.3. Портативный инфракрасный спектрометр FTIR.....	9
1.4. Портативный рентгеновский анализатор pXRF.....	11
1.5. Портативный рентгеновский дифракционный спектрометр pXRD.....	14
1.6. Технология LIBS.....	16
1.7. Анализатор μ Raman.....	20
1.8. Светодиодный флуориметр.....	22
1.9. Керновые сканеры.....	23
1.10. Портативные аналитические датчики в глубоководных исследованиях.....	25
1.11. Сравнение полевых портативных приборов с лабораторными.....	27
1.12. Проблемы качества данных и пути их преодоления.....	29
1.13. Выводы.....	30
2. ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРОТКОВОЛНОВЫХ, СРЕДНЕЧАСТОТНЫХ И ТЕПЛОВЫХ-ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ.....	31
2.1. Введение.....	31
2.2. Диагностические признаки минералов в спектрах отражения.....	33
2.2.1 Функциональные группы SWIR 1 (от 1300 до 1850 нм).....	35
2.2.2 Функциональные группы SWIR 2 (от 1850 до 2600 нм).....	37
2.2.3 Функциональные группы MIR (от 2600 до 5500 нм).....	44
2.2.4 Функциональные группы TIR (от 5500 до 15000 нм).....	48
2.3. Извлечение признаков.....	52
2.3.1. Сценарии извлечения отдельных признаков — SWIR и MIR.....	54
2.3.2. Сценарии извлечения отдельных признаков —SWIR.....	56
2.3.3. Сценарии извлечения отдельных признаков —TIR.....	59
2.3.4. Влияние изменений размера зерен на сценарии SWIR, MIR и TIR.....	62
2.3.5. 3D - картирование состава минералов.....	65
2.4. Выводы.....	68
3. ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КЕРНА СКВАЖИН ПРИ ГРР.....	70
3.1. Введение.....	70
3.2 Кратон Гоулер (<i>Южная Австралия</i>).....	71
3.2.1. Методы.....	72
3.2.2. Данные.....	77
3.2.3. Результаты.....	80
3.3. Рудный район Бред-Сакармам (<i>Румыния</i>).....	86
3.3.1. Методы.....	87

3.3.2. Данные.....	91
3.3.3. Результаты.....	101
3.4. Выводы.....	106
4. ПОИСКОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (<i>м-ние Си Цзяма, Тибет</i>).....	108
4.1. Введение.....	108
4.2. Геология месторождения.....	109
4.3. Методы.....	112
4.4. Спектральные характеристики граната.....	114
4.5. Обсуждение.....	117
4.5.1. Взаимосвязь между изменением длины волны и геохимией.....	117
4.5.2. Изменение металлогенической среды.....	118
4.5.3. Взаимосвязь между спектрами и минерализацией.....	120
4.6. Выводы.....	122
5. МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ СКРЫТЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЛЕДНИКОВЫХ ОБЛАСТЯХ. (<i>Канада</i>).....	124
5.1. Введение.....	124
5.2. Идентификация и химия минералов.....	125
5.2.1. По зернам >0,25 мм (средний или крупный песок).....	125
5.2.2. По зернам <0,25 мм (от ила до мелкого песка).....	126
5.3. Электронные аналитические методы.....	127
5.3.1. Методы, основанные на рентгеновских лучах.....	131
5.3.2. Методы, основанные на масс-спектрометрии.....	133
5.4. Минералы-индикаторы рудных месторождений ледниковых областей.....	136
5.4.1. Вулканогенные массивные сульфидные месторождения (VMS).....	136
5.4.2. Магматические месторождения Ni-Cu-PGE (Норильский тип).....	141
5.4.3. Медно-порфиновые месторождения (PCD).....	142
5.5. Выводы.....	143
6. ПОИСКОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРИТА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА УРАНОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ВТС (<i>Южный Китай</i>).....	145
6.1. Введение.....	145
6.2. Геологические условия.....	146
6.3. Парагенезис изменений хлорита.....	148
6.4. Методы отбора проб и анализа.....	149
6.5. Результаты.....	150
6.5.1. Основные элементы и классификация хлорита.....	150
6.5.2. Микроэлементы в хлорите.....	151
6.6. Обсуждение.....	153
6.6.1. Механизм замещения элементов в хлорите.....	153
6.6.2. Геотермометрия хлорита.....	154
6.6.3. Механизм образования хлорита.....	155
6.6.4. Химическое сравнение четырех типов хлорита.....	156
6.6.5. Значимость характеристики хлорита для поисков.....	157
6.7. Выводы.....	158
<i>Источники</i>	160

1. ПОЛЕВЫЕ ПОИСКОВЫЕ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АППАРАТУРА И ТЕХНОЛОГИИ [1].

1.1. Введение

Статистические данные показывают, что большое количество месторождений полезных ископаемых были обнаружены геохимическими методами (рис. 1). Для понимания геохимической векторизации используется большое разнообразие подходов, таких как литогеохимия, стабильные и радиогенные изотопы, минералы-индикаторы, гиперспектральное сканирование, биогеохимия, гидрохимия и др.

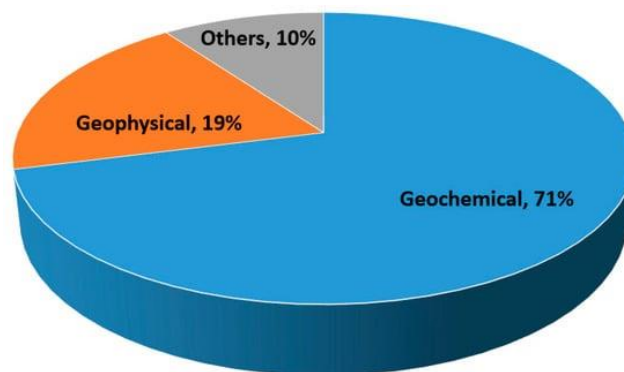


Рис. 1. Доля геохимических методов в открытии 817 месторождений в Китае в период 1981-2000 годов.

Обычно при поисках полезных ископаемых геохимия может помочь в трех аспектах: (1) литология, особенно геохимия мобильных элементов, (2) изменения, связанные с минералогией, и (3) прямое обнаружение минерализации с помощью многоэлементной геохимии. За последние полвека мир стал свидетелем быстрого развития аналитических приборов для геохимических исследований с внедрением ряда новых аналитических методов и технологических достижений в смежных областях. В результате были достигнуты значительные успехи в точности, достижимой даже с помощью портативных полевых аналитических приборов, таких как портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры (pXRF), портативные рентгеновские дифрактометры (pXRD), портативные спектрометры ближнего инфракрасного и коротковолнового инфракрасного диапазонов (pNIR-SWIR спектрометры), спектрометры μ Raman, портативные спектрометры лазерного пробоя (pLIBS), светодиодные флуориметры, керновые сканеры и портативные гамма-спектрометры. Благодаря возможности генерировать быстрые и высококачественные данные, эти аналитические методы вносят наиболее значительный вклад в относительно менее дорогостоящие геохимические поисковые исследования. Хотя портативные методы, такие как pXRF, существовали и раньше, в последнее время они стали более универсальными, включая легкие перезаряжаемые батареи, системы глобального позиционирования (GPS), беспроводные компьютерные технологии, Bluetooth, дистанционное управление, операционные возможности и др.

Минералы-индикаторы.

Магматические и гидротермальные минералы, такие как циркон, апатит, титанит и рутил, устойчивы к атмосферным воздействиям и поэтому оседают в почве, тилле или речных отложениях, что указывает на наличие в коренных породах определенного типа минерализации, гидротермальных изменений или литологии, и эти минералы все чаще становятся объектом исследований при поисках. Они называются минералами-индикаторами, которые предоставляют информацию о химическом составе исходной магмы, включая температуру кристаллизации, степень фракционирования, содержание воды и степень окисления. Индикаторные минералы за последние четыре десятилетия стали важными при поисках месторождений золота, алмазов, редкоземельных элементов (РЗЭ), элементов платиновой группы (PGE), неблагородных металлов и лития и др. В настоящее время выявлены наборы индикаторных минералов для различных типов месторождений (табл. 1).

Табл. 1

Различные типы месторождений и минералы-индикаторы.

Deposits of Interest	Type of Deposit	Main Pathfinder Minerals	Main Pathfinder Elements
Gold		Pyrite, chalco-pyrite, arsenopyrite, bismuthinite magnetite, tellurides, tetrahedrite, pyrite, sphalerite, muscovite, monazite, bastnäsite, quartz, scheelite, wolframite, cassiterite.	Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Sb, Zn, As, Bi, Te, Sn, Se, Tl, Ag, Hg, Pb, Mo and W.
	Carbonatite rocks	Bastnäsite group, ancylite, monazite, (fluor)apatite, pyrochlore, xenotime, florencite.	Na, Mg, Fe, P, Ba, F, S, Sr, Ca, Nb, Th, U, Zr, Cu, Ta, Ti, V, Mn, Pb.
	Igneous rocks (including hydrothermal upgrade)	Bastnäsite group, aegirine, eudialyte, loparite, allanite, monazite, fergusonite, zircon, xenotime, fluorapatite, ancylite, gadolinite, euxenite, mosandrite.	Na, K, Fe, Al, Zr, Ti, Nb, Ta, Li, F, Cl, Si, Th, U, P, Cs, Rb, Sn, W, Mo, Be, Ga, Hf, Mn, B.
	Placers and palaeoplacers	Monazite, xenotime, allanite, euxenite.	Ti, Nb, Zr, Au, Sn, Th, U, Pb, F.
REE	Laterites	Monazite, apatite, pyrochlore, crandallite group, bastnäsite group, churchite, rhabdophane, plumbogummite, zircon, florencite, xenotime, cerianite.	Fe, Al, Nb, Zr, Ti, Sn, Mn, P, low Si, negative Ce anomaly.
	Ion-adsorption	Clay minerals (mainly kaolinite and halloysite).	High Si (>75%), low P.
	Iron oxide-associated (including IOCG) deposits	Bastnäsite, synchysite, monazite, xenotime, florencite, britholite.	Fe, Cu, U, Au, Ag, Ba, F, P, S.
	Seafloor deposits, such as manganese nodules, ferromanganese crust, phosphorite.	Vernadite, todorokite, Fe-oxyhydroxide, carbonate fluorapatite, francolite.	Mn, Fe, P, Cu, Ni, Co.
Cu-Ni-PGE		pentlandite, chalcopyrite, pyrite, millerite, PGM, chromite, Cr-diopside, enstatite, olivine, Cr-andradite.	Ni, Cu, Pd, As, Cr, Co, S, PGE

Например, исследование минералов-индикаторов в местности распространения ледников, содержащей сильно повышенные концентрации зерен сфалерита и незначительного галенита, помогло обнаружить перспективные залежи цветных металлов, залегающих в меловых сланцевых породах северной Альберты, Канада. Кристаллы фаялита (Fe_2SiO_4) в гранитоподобной магме могут содержать большое количество HREE, следовательно, он помогает находить месторождения РЗЭ. Использование химического

состава обломочного рутила в качестве индикатора минерализации - определение некоторых микроэлементов однозначно отличающих зерна рутила, полученные в результате минерализации, от зерен из безрудных пород. Например, рутил, полученный из месторождений Au обогащен Sb, в отличие от рутила из пегматитов, которые обогащены Nb, Ta и Sn. При поисках золота в центральном регионе Ганы безрудный рутил был идентифицирован по содержанию W и Fe.

Элементы-индикаторы.

При ГРП элементы-индикаторы вместе с минералами-индикаторами (табл. 1) обеспечивают средство оценки больших площадей на предмет их минерального потенциала. Например, ртуть была признана индикаторным элементом как для месторождений благородных, так и цветных металлов. Кроме того, обнаружено, что As, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, W и Bi также действуют как элементы-индикаторы для золота. Хотя использование As, Sb и Bi в донных отложениях в качестве элементов-индикаторов минерализации основных металлов хорошо известно, при интерпретации данных необходимо учитывать влияние рН подземных вод на гидроморфную дисперсию As, Sb и Bi [18]. Ni и Cu были использованы в качестве элементов-индикаторов при поисках месторождений PGE. Эти два элемента были легко обнаружены с помощью pXRF. Иногда самый сильный сигнал исходил от элемента-индикатора, такого как Tl, а целевые элементы Pb и Ag давали лишь слабый сигнал. В исследовании по определению элементов-индикаторов для золота в эпитеpmальном месторождении с низким содержанием сульфидов, связанном со щелочными магматическими породами Криппл-Крик в Колорадо, США, обнаружили, что Ag, As, Bi, Te и W являются лучшими индикаторами, а также теллуриды, флюорит, кварц, карбонаты, роскоэлит, теннантит-тетраэдрит, пирит, сфалерит, мусковит, монацит, бастназит и хюбнерит являются минералами-индикаторами золотой минерализации в низкосортных вкрапленных рудах.

Иногда соотношения элементов могут быть полезны для оценки литогеохимических данных в качестве ориентира для определения различных типов минерализации в породах, которые либо проявляют изменения, либо не имеют заметных изменений. Например, значения K/Rb, равные 4,8 указывают на сильно фракционированную коренную породу и, следовательно, на возможную мишень при поисках лития. Эти соотношения могут быть использованы для идентификации и оценки рудоносности гранитных материнских пород с учетом потенциала пегматитов. Литийсодержащие пегматиты обычно называют литий-цезий-танталовыми (LCT) пегматитами из-за обогащения несовместимыми элементами Li, Cs, Sn, Rb и Ta. Оруденелые граниты демонстрируют повышенное содержание Rb, Cs, Sn и Ta, а также более низкое соотношение K/Rb, чем обычные граниты. Граниты, связанные с

минерализацией, обычно демонстрируют высокое соотношение Rb/Sr в результате фракционирования, и увеличение значений Rb/Sr от периферии к ядру медно-порфировых месторождений. Соотношения Mg/Fe, Cr/Al и Ca/Na были использованы для понимания химических и минералогических проявлений крупномасштабных и локальных процессов и для детальной интерпретации генезиса минерализации и распределения металлов в хромите, ортопироксене и плагиоклазе в буровых ядрах установок с Меренского рифа и UG-2. Для изучения месторождений PGE использовали Ba, V/Ti и Cu/S во вмещающих породах, определенные методом pXRF, а также составы плагиоклаза, оливина и клинопироксена, измеренные с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа-энергодисперсионного спектрометра (SEM-EDS).

В настоящее время данные дистанционного зондирования (ДЗ) предоставляют информацию о геологических структурах и закономерностях изменения минералов, по которым можно определить потенциальные районы для поисков. Мультиспектральные и гиперспектральные датчики играют важную роль в поисковых работах на больших территориях. Ряд исследований продемонстрировали, что методы геостатистического анализа коренных пород и донных отложений были успешными при определении фоновых и пороговых значений и идентификации элементов-индикаторов Au оруденения. Кроме того, картирование разломов, складчатости, зон трещиноватости и т.п. помогает выявлению очагов проницаемости гидротермальных флюидов и формированию геохимических аномалий.

Ниже будут рассмотрены современные полевые портативные гиперспектральные технологии, используемые для определения минералов- и элементов-индикаторов.

1.2. Портативная макроспектроскопия в видимом и инфракрасном диапазоне.

Гиперспектральные снимки (HSI) или отражательная спектроскопия с использованием полевой портативной спектроскопии в видимом–ближнем инфракрасном-коротковолновом инфракрасном диапазоне (Vis-NIR-SWIR) являются важным поисковым инструментом. Коротковолновые инфракрасные спектрометры (SWIR), которые предоставляют данные с высоким спектральным и пространственным разрешением, могут быть использованы для картирования широкого спектра видов полезных ископаемых, сопровождаемых гидротермально-метасоматическими изменениями вмещающих пород. Инфракрасная спектрометрия используется для определения видов минералов, минерального состава и кристалличности некоторых распространенных глинистых, карбонатных и сульфатных минералов. Эта технология измеряет длины волн инфракрасного излучения, поглощаемого различными химическими связями, для идентификации минералов, присутствующих в

образце. Каждый из целевых минералов имеет характерную картину ИК-поглощения, с помощью которой минерал может быть идентифицирован в дополнение к химическим изменениям и степени кристалличности. Метод дистанционного зондирования HSI применяется непосредственно с бортовых и космических платформ для картографирования широкого спектра характеристик на больших площадях. Наземные или беспилотные HSI могут выявлять структурные и минералогические характеристики с точностью от миллиметра до сантиметра. Более ранние приборы охватывали видимый (VIS) и ближний инфракрасный (NIR) спектральные диапазоны, но современные приборы могут охватывать также коротковолновый инфракрасный (SWIR) и тепловой инфракрасный (TIR) диапазоны. На рисунке 2 представлен портативный спектрометр UV–VIS–NIR (диапазон 250-2500 нм), используемый в полевой геологии.



Рис. 2. Портативный спектрорадиометр в УФ–видимом и инфракрасном диапазоне (диапазон 250-2500 нм)

Эти полевые спектрометры с мощными датчиками позволяют собирать данные в широком спектральном диапазоне и предоставлять информацию о содержании и пространственном расположении руды и минералов-навигаторов в керне, пробах и обнажениях с точностью от миллиметра до сантиметра на небольших выбранных участках. Недавно смогли идентифицировать литийсодержащие пегматиты в Уисе, Намибия, с помощью гиперспектральной визуализации минерализованных обнажений. Позже эти выводы были подтверждены данными керна, полученными в результате рентгеноструктурного анализа и измерений LIBS. Многие из измененных минералов, таких как кварц, адуляр, хлорит, иллит, кальцит и пирит, могут быть идентифицированы только с помощью рентгеновской или вихревой спектроскопии отражения. Анализы спектроскопии отражения в основном проводятся в полевых условиях с использованием портативных приборов непосредственно на образце породы, что позволяет собирать большие наборы данных из близко расположенных образцов и не требует подготовки образца, в отличие от рентгенографии. Рентгеновская спектроскопия позволяет обнаруживать более широкий

спектр минералов; с другой стороны, вихревая спектроскопия является очень быстрым и недорогим методом и позволяет собирать большие наборы данных из близко расположенных образцов, что невозможно с помощью рентгеновской спектроскопии. Спектры VNIR-SWIR мусковита/белой слюды показаны на рисунке 3.

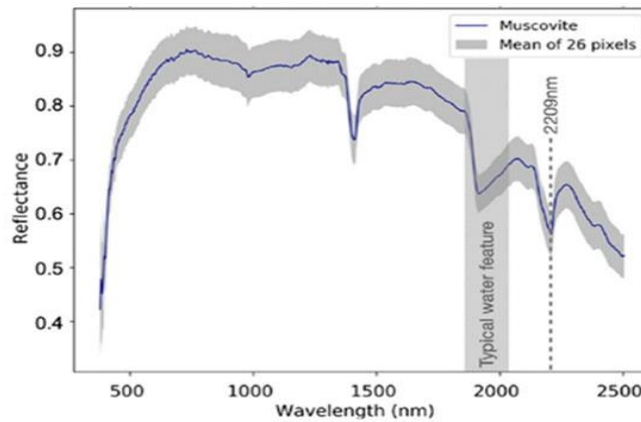


Рис. 3. Спектры VNIR-SWIR мусковита/белой слюды.

HSI может использоваться для идентификации различных поверхностных породообразующих минералов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ). Неодим (Nd) обладает одними из наиболее выраженных характеристик поглощения среди РЗЭ и, следовательно, может использоваться в качестве ключевого элемента-индикатора для определения общего количества РЗЭ. Nd обладает характерными свойствами поглощения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне (VNIR) электромагнитного спектра при 580, 750 и 800 нм. Спектроскопия почвы с помощью портативных приборов также сводит к минимуму количество образцов, собираемых для лабораторных исследований, которые также требуют обширных процедур предварительной обработки, таких как сушка и измельчение. Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона позволяет определить кристалличность отдельных минералов (глинистые минералы, хлорит, серпентин и т.д.), содержащих гидросиликатные минералы (эпидот, амфибол и т.д.), сульфатные минералы (алунит, пирит, калиевые квасцы, гипс и т.д.) и карбонатные минералы (кальцит, доломит и т.д.) в слоистом силикате.

1.3. Портативный инфракрасный спектрометр FTIR.

Метод основан на поглощении света из спектра источника света. Первый портативный инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье (FT-IR) размером с портфель был представлен компанией SensIR примерно в 2000 году. ИК-спектроскопия поглощает монохроматический ИК-свет за один раз и рисует спектр, тогда как в FTIR мультихроматический (луч света нескольких частот) учитывает суммарное поглощение света и распределяет его для создания спектра с помощью FTIR. Для спектрального анализа

используется дисперсия или преобразование Фурье. FT-IR - это более быстрый, эффективный и неразрушающий метод, который предоставляет информацию о химическом составе, минералогических и структурных особенностях геологического образца и практически не требует его подготовки. В общем случае минералогические методы могут применяться к кристаллическим, некристаллическим, органическим и неорганическим материалам. Ближний ИК-диапазон (pNIR) или средний ИК-диапазон (pMIR) электромагнитного спектра могут использоваться для определения присутствия рудных компонентов путем идентификации особенностей в проходящем или отраженном спектре. На рисунке 4 представлена фотография портативного ИК-спектрометра и его принципиальная схема.

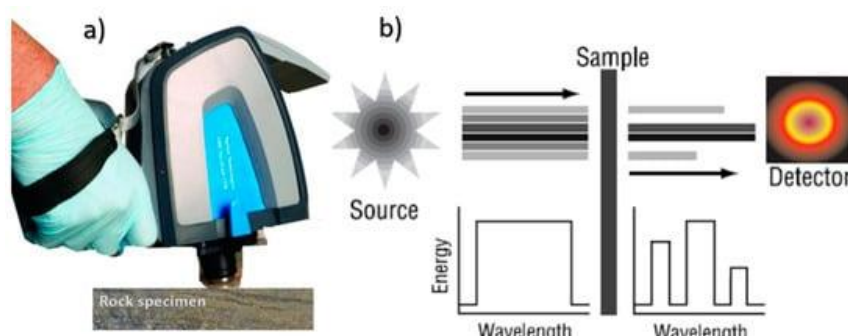


Рис. 4. (а) Портативный ИК-спектрометр, (б) принципиальная схема портативного спектрометра.

Эти приборы обычно работают с рассеянным отражением, но ослабленное полное отражение (ATR) также может использоваться для точечных поверхностных измерений для идентификации различных минералов, а также органических соединений. Ближний инфракрасный диапазон (NIR), а также гиперспектральный диапазон от видимого до ближнего инфракрасного диапазона (VNIR) рассматриваются в качестве потенциальных инструментов для сортировки руды. Известно, что силикатные, карбонатные и гидроксидные минералы активны в среднем инфракрасном диапазоне (MIR) и демонстрируют уникальную отражательную способность благодаря фундаментальному растяжению и колебательным движениям. FTIR - это быстрый, неразрушающий и недорогой метод, который не требует пробоподготовки (образцы измельчаются и гранулируются перед измерением спектров отражения) или вообще не требует пробоподготовки, а полученные данные модальной минералогии часто дополняют элементный анализ с помощью pXRF и LIBS для идентификации и разграничения целей.

Использование ИК-спектроскопии.

Портативную ИК-спектроскопию использовали для изучения минералогии образцов керна месторождения Cu-Co в Демократической Республике Конго. Тип минеральных сообществ и минералогия вмещающей породы влияет на процесс извлечения (т.е. выщелачивание или флотация). Всестороннее понимание разнообразия минералогии и

текстуры руд на месторождении важно для оптимизации ресурсоэффективности и снижения технических рисков и воздействия на окружающую среду.

Карбонатные породы в основном содержат карбонат кальция-магния ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) и карбонат кальция (CaCO_3), и они особенно используются в строительном секторе в качестве цементного сырья или используются в производстве удобрений. Таким образом, их можно разделить на два доминирующих минерала: доломит ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) и известняк (CaCO_3) в форме кальцита, ватерита или арагонита. FTIR, а также XRD успешно использовали для идентификации известняка из Чадаванки (Тахуа, Нигер).

Инфракрасная спектроскопия использовалась для идентификации различных минералов в образцах речного песка, собранных в реке Поннай, Тамилнад, Индия. ИК-пики, наблюдаемые для кварца, полевого шпата, каолинита, кальцита, гиббсита и органического углерода, были подтверждены методом рентгенографии, а также энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией (SEM / EDS).

Несколько исследований продемонстрировали возможности ИК-спектроскопии и микроскопии для идентификации глинистых минералов в породах-коллекторах, неразрушающего и экспресс-анализа химической структуры и распределения органического вещества в породах, включая изучение состава керогена и его зрелости в богатых органикой сланцах для руководства региональной разведкой нефти.

1.4. Портативный рентгеновский анализатор pXRF.

Обнаружение и измерение излучаемых рентгеновских лучей выполняются двумя различными способами: (а) рентгенодисперсионное излучение с дисперсией по длине волны (WD-XRF) использует кристалл, своего рода дифракционную решетку для диспергирования спектра в соответствии с длиной волны рентгеновского излучения — скорее как призма, которая расщепляет видимый свет на цвета радуги, и (б) энергодисперсионное рентгенодисперсионное излучение (ED-XRF) напрямую определяет энергии различных рентгеновских лучей в спектре. Портативный XRF (pXRF) - это миниатюрная версия ED-XRF. Принципиальная схема, показывающая конфигурацию обычного портативного XRF-анализатора, представлена на рисунке 5.

Портативный рентгеновский аппарат прост в использовании, его можно легко переносить и управлять им одной рукой. Он может обеспечить неразрушающий химический анализ более 30 элементов с концентрацией от примерно 10 мкг/г до 100% менее чем за минуту с пределом обнаружения от 5 до 10 мкг/г в полевых условиях (табл. 2).

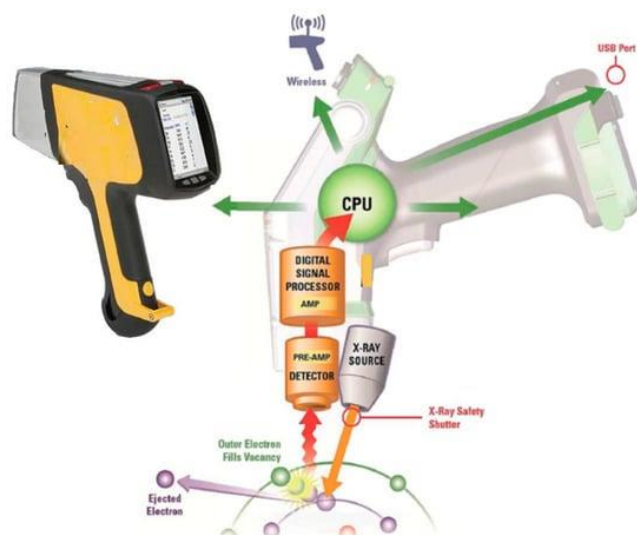


Рис. 5. Принципиальная схема портативного рентгенофазового анализатора

Табл. 2

Пределы обнаружения (LOD) важных элементов (в мкг/г)

Element.	pXRF LOD	Element	pXRF LOD	Element	pXRF LOD	Element	pXRF LOD
Ag	<10	Cr	<10	Pb	<0.05	Ti	<10
As	<5	Cu	<10	Rb	<5	V	<10
Au	<10	Fe	<10	S	<200	W	<10
Ca	<50	K	<50	Sn	<20	Y	<5
Cl	<200	Mn	<10	Sr	<5	Zn	<5
Co	<10	Mo	<5	Th	<5	Zr	<5

На рисунке 6 показан спектр серпентинитовых и метабазальтовых пород, полученный портативным рентгенофазовым излучением.

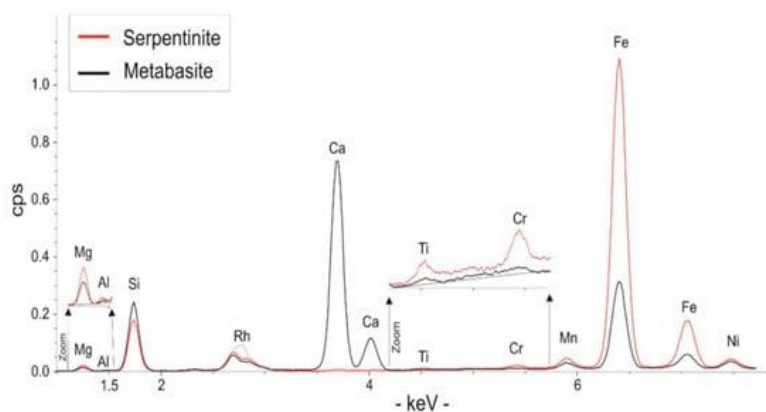


Рис. 6. Портативные рентгенофазовые спектры серпентинита и метабазальтовых пород.

Технология получения триболоминесцентного рентгеновского излучения устранила высоковольтный источник питания и оказывает глубокое влияние на современные технологии рентгеновского излучения, позволяя снизить стоимость и размеры в масштабах, невозможных при использовании обычных технологий. Эти достижения сделали приборы pXRF нового поколения очень мощными. Некоторые важные функции включают быстрый сбор данных по большому количеству образцов и повторный анализ, получение более высокой плотности данных, совместимой с геостатистикой, более низкие пределы

обнаружения для нескольких элементов, большинство межэлементных помех автоматически корректируются для различных элементов периодической системы, и этим приборам не требуется лабораторная среда для надлежащего функционирования. Однако pXRF имеет ограничения, такие как матричные помехи для элементов, которые могут быть измерены; например, помехи от РЗЭ на переходных элементах могут влиять на данные, которые не могут быть полностью исправлены.

Среди ряда преимуществ pXRF важна возможность проведения измерений на месте с минимальной подготовкой образца. Измерение проб в полевых условиях часто требует определенной пробоподготовки, такой как подготовка плоской гладкой поверхности образца каждый раз перед получением данных для обеспечения точности, повторяемости и надежности. Однако, когда подготовка образцов невозможна, для получения некоторых потенциальных средних значений необходимы многократные сканирования с несколькими точками данных.

Использование pXRF при ГПП.

Методы разведки pXRF были опробованы в северной Финляндии на Au, Ni и PGE с использованием элементов-индикаторов (Al, Fe и Mg) гидротермальных изменений. Анализы pXRF некоторых основных (Ca, Fe) и большинства благородных металлов (таких как As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) хорошо коррелируют с традиционными геохимическими данными по тем же элементам. Распределение этих элементов было сопоставимо с литологическими изменениями во вмещающих породах, демонстрируя полезность pXRF при сборе геохимических данных для отслеживания источников многокомпонентной минерализации. При ГПП на золото методом pXRF вместо Au должны использоваться элементы-индикаторы, такие как As, Bi, Cu, Mn и Sb. Также pXRF может давать данные, хорошо коррелирующие с лабораторным анализом, при использовании методики при поисках руд Ta-Nb-Sn-W.

Хотя pXRF не может определить Li, он может точно определять несколько элементов-индикаторов лития, таких как Cs, Ta, Nb, Sn, W, K и Rb (табл. 1), и, таким образом, может быть чрезвычайно полезен при поисках пегматитов методом LCT. При поисках пегматитов LCT в Новой Зеландии на лицензионном участке площадью 1831 км² pXRF был использован для получения внутренне согласованного геохимического набора данных элементов-индикаторов LCT (Li, Cs, Ta, Nb, Be, Sn, W, K и Rb).

Осадочные месторождения фосфатов являются основными источниками сырья для производства фосфорсодержащих удобрений. В последнее время эти месторождения фосфатов были идентифицированы как потенциальные источники РЗЭ. Портативное рентгеновское излучение использовалось на первом этапе ориентировочной съемки

отложений фосфатов, содержащих РЗЭ, на юго-востоке Британской Колумбии, Канада. Полученные данные были использованы для выявления зон фосфатных пород, обогащенных РЗЭ. С помощью рXRF также можно контролировать концентрации урана и тория, чтобы исключить зоны с высокой концентрацией этих элементов для промышленности удобрений, поскольку эти радиоактивные элементы потенциально могут накапливаться в сельскохозяйственных почвах и даже в конечном итоге попадать в продовольственные культуры в высоких концентрациях.

Было обнаружено, что портативное рентгеновское излучение является мощным инструментом для исследований по разведке золота и PGE. Определение низкой концентрации желаемых элементов в образцах руды обычно является сложной задачей из-за матричных эффектов и перекрытия пиков. Однако в нескольких случаях наблюдается очень хорошая корреляция между данными, полученными с помощью рXRF в полевых условиях, и лабораторными данными, полученными с помощью общепринятых методов, таких как ICP-MS. Хотя приборы рXRF могут плохо работать для обнаружения низких концентраций драгоценных металлов, они могут быть превосходными для обнаружения некоторых элементов-индикаторов, таких как Cu, Mg и Ni. рXRF был успешно использован для выявления аномальных зон PGE и Au (целевых элементов) с использованием элементов-индикаторов Ni и Cu при разведке месторождения PGE Пиланесберг, комплекс Бушвелд, Южная Африка. Шестидесят три образца керна были проанализированы с использованием как рXRF, так и лабораторных методов. В этих образцах содержание Pt <8 мкг/г, Pd <5 мкг/г и Au <1 мкг/г, которые не были обнаружены методом рXRF; однако содержание Ni и Cu достигает 6540 и 3560 мкг/г соответственно, которые были легко обнаружены тем же методом. Эти элементы демонстрируют положительную корреляцию с драгоценными металлами, указывая на то, что их можно использовать в качестве индикаторов. Некоторое время назад был разработан автоматизированный энергодисперсионный рентгеновский аппарат, который установил предел обнаружения золота <1 мкг/г. Это очень выгодно по сравнению с хорошо зарекомендовавшими себя методами огневого анализа. Если эта технология станет доступной для текущей технологии рXRF, она будет очень удобна для золотодобывающей промышленности в будущем.

1.5. Портативный рентгеновский дифракционный спектрометр PxrD.

рXRD - это более точный метод, который позволяет идентифицировать и количественно оценить более широкий спектр минералов по сравнению со спектроскопией

вихревого отражения или рамановской спектроскопией. На рисунке 7 изображены принципиальная схема и прототип портативного метода ED-XRD с обратным отражением.

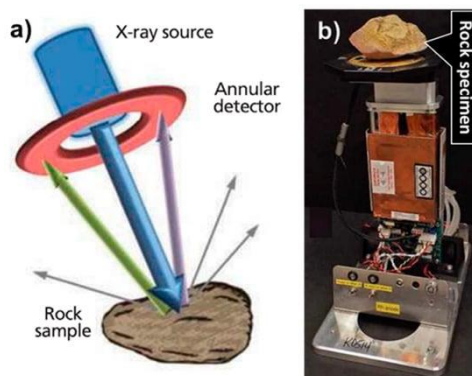


Рис. 7. (а) Принципиальная схема портативной системы EDXRD с обратным отражением, (б) фото системы

Рентгеноконструктивная интерференция монохроматических рентгеновских лучей и кристаллического образца основана на законе Брэгга. Когда монохроматический рентгеновский пучок проходит через кристаллическую решетку образца, часть излучения дифрагирует под углом, известным как угол Брэгга, и достигает детектора, который равен половине угла падающего излучения. Каждый кристаллический материал имеет характерную атомную структуру, которая видна на рентгенограмме. Положения пиков в рентгеновском спектре предоставляют информацию о расстоянии между элементарными ячейками, а также о их симметрии, что имеет решающее значение для идентификации кристаллов. Портативный рентгеновский аппарат позволяет быстро идентифицировать минералы и элементы в полевых условиях, но может анализировать только порошкообразные образцы. Этот метод позволяет легко различать минералы и распознает их из-за различий в кристаллической структуре. Для прибора требуется всего около 15 мг порошкообразной пробы. Из полученных дифрактограмм (рис. 8), можно идентифицировать минералы в исследуемых образцах горных пород.

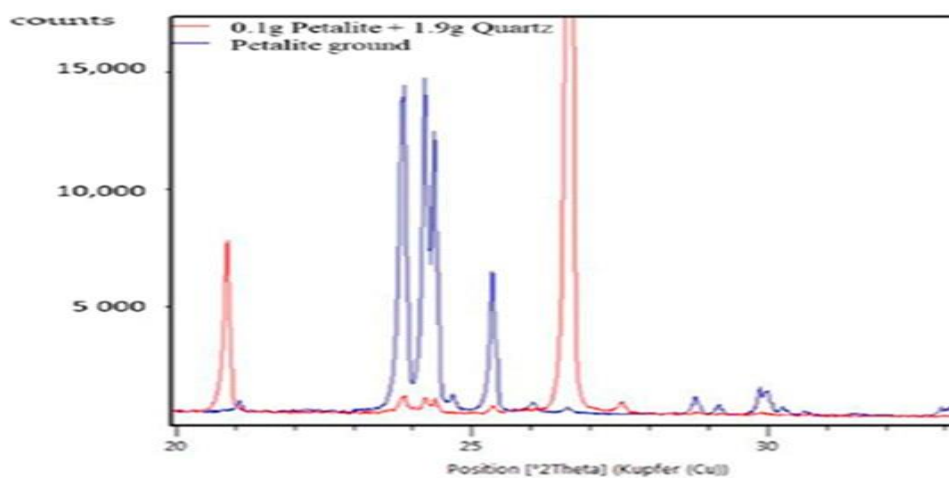


Рис. 8. Рентгенограмма минерала лития, петалита (95% кварца и 5% петалита)

Содержание лития рассчитано на основе количественного минералогического анализа с использованием pXRD, что привело к быстрому и надежному определению содержания лития в рудах и концентратах во время исследований по разведке лития. Благодаря ряду усовершенствований в инструментальных компонентах, таких как рентгеновские трубки, детекторы, процессоры и более мощные программные пакеты, pXRD превратился в высоконадежный качественный и количественный минералогический инструмент с потенциальным применением как при разведке так и добыче полезных ископаемых.

1.6. Технология LIBS.

Этот инструмент был разработан только около 2014 года. В последние годы наблюдается всплеск применения технологии LIBS в результате разработки более компактных, портативных систем, которые позволяют использовать их в полевых условиях. Он может обеспечить быстрый анализ состава широкого спектра материалов, включая все виды геологических образцов, на месте с точностью ~ 5-20% RSD. Технология LIBS использует короткий и высокоэнергетический лазер для абляции поверхности образца, создавая плазму из небольших количеств аблируемого материала. Взаимодействие сфокусированных лазерных импульсов с материалом образца создает плазму, состоящую из ионизированного вещества с кратерами лазерной абляции диаметром порядка 30-400 мкм, в зависимости от длины волны лазера, длительности лазерного импульса, химического состава материала мишени и матричных эффектов. Чрезвычайно высокие температуры в плазме (>100 000 K) вызывают диссоциацию, распыление и ионизацию удаляемого материала, а в процессе охлаждения характерное атомное излучение может обеспечивать “спектральные сигнатуры” химического состава материала образца (твердое, жидкое или газообразное состояние), включая более легкие элементы, такие как Be и Li, что невозможно при pXRF. Каждый элемент периодической системы Менделеева создает уникальный для себя спектральный пик LIBS, что позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ большинства элементов периодической системы, который может предоставить информацию о химическом составе минерала или породы, а также о геологических процессах, связанных с его образованием. Используя детектор для измерения уникальных характеристик излучаемого света, можно определить, какие элементы присутствуют в образце. Это практически неразрушающий метод, поскольку во время анализа из образца аблируется и удаляется лишь незначительное количество пробы. LIBS также имеет возможность предоставлять профили глубины. Принципиальная схема LIBS показана на рисунке 9, которая включает лазерный источник, спектрометр (обычный

диапазон, 200-1100 нм с разрешением 0,1 нм) и усиленный ПЗС-детектор (ICCD) или КМОП-детекторы с минимальным временем срабатывания ~ 1 миллисекунда.

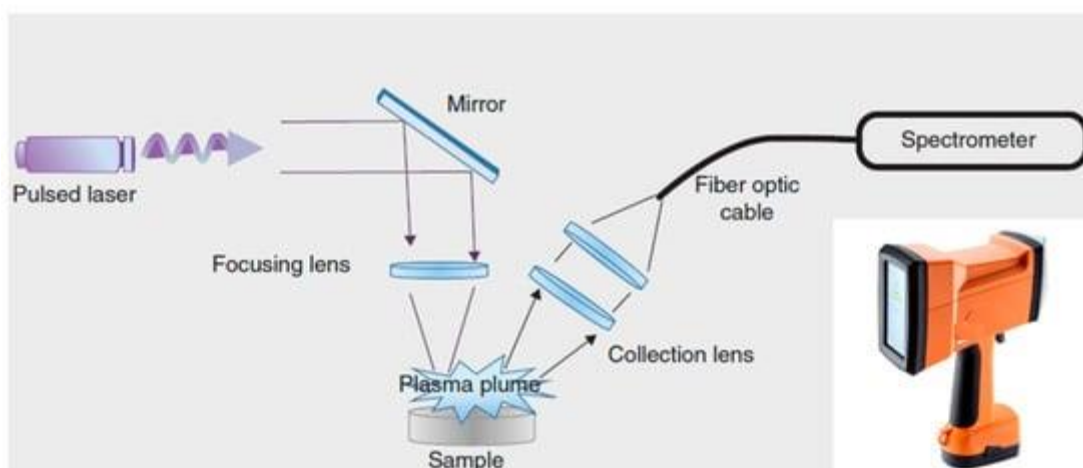


Рис. 9. Принципиальная схема, принципов работы портативных библиотек, с фотографией прибора.

Nd: YAG (иттриево-алюминиевый гранат) является наиболее распространенным лазером, используемым для рLIBS, из-за его относительно высокой эффективности и хорошей теплопроводности. Образец может быть прямым образцом породы или порошкообразной гранулой, как в случае лабораторного рентгеновского излучения, а толщина образца должна составлять не менее 40 мкм (соответствует обычным тонким шлифам). Для геохимического анализа с помощью LIBS обычно предпочтительнее 193-нм эксимерные лазеры и 213-нм Nd: YAG-лазеры наносекундной длительности. рLIBS способен проводить качественный, полуколичественный и количественный анализ большинства элементов периодической системы. Пределы обнаружения обычно находятся в диапазоне низких мкг/г (рис. 10) для большинства элементов периодической системы.

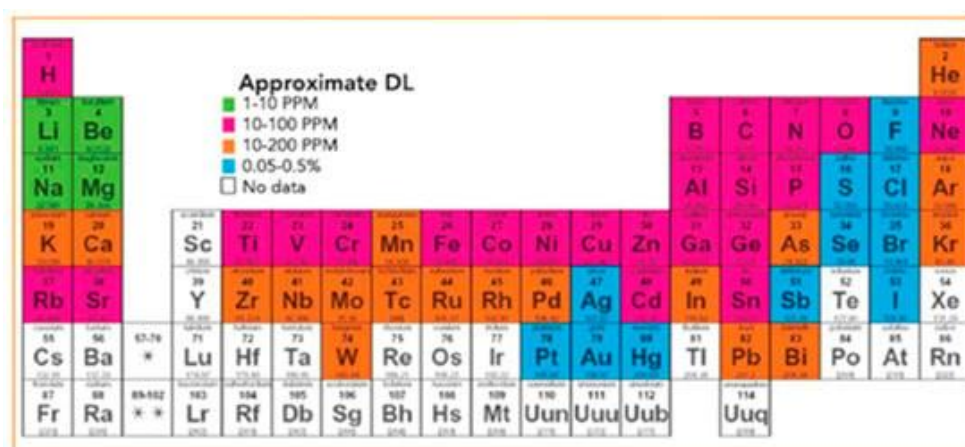


Рис. 10. Пределы обнаружения различных элементов, доступные системе LIBS.

Однако пределы обнаружения сильно зависят от типа лазера, спектрометра и матрицы образца, используемой для анализа. Например, более высокие абсолютные пределы обнаружения могут быть получены при использовании фемтосекундных лазеров, их высокая стоимость запрещает их использование в портативных приборах LIBS, а

фемтосекундные лазеры обычно используются только в лабораторных приборах. Типичный спектр LIBS во всем диапазоне длин волн, полученный для различных минералов, богатых Li, можно увидеть на рисунке 11.

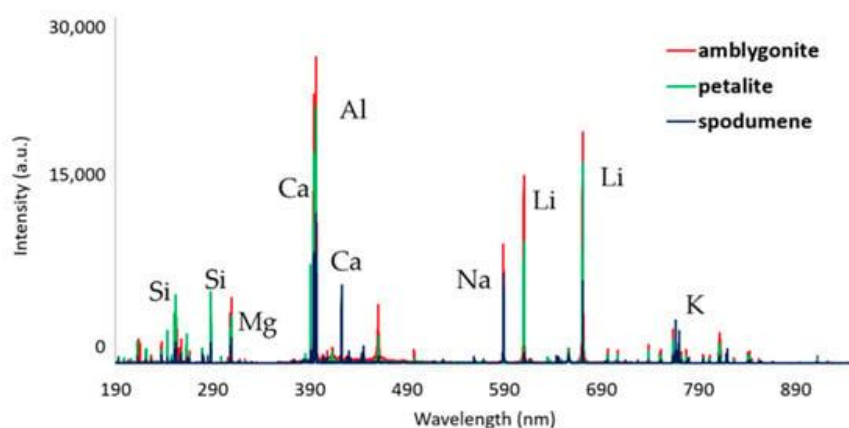


Рис. 11. Спектры LIBS во всем диапазоне длин волн, полученные для различных минералов, богатых Li.

Отчетливо видны отдельные пики выбросов различных элементов. В большинстве случаев твердые образцы могут быть непосредственно проанализированы LIBS без какой-либо предварительной обработки. Однако иногда для получения точных и достоверных данных требуется минимальная подготовка образца. Это может заключаться в простом механическом отделении исследуемой порции, резке и полировке для получения доступа к однородному участку пробы. pXRF не может измерять элементы легче Al ($Z=13$), в то время как для pLIBS такого ограничения нет. Этот метод особенно полезен для анализа легких элементов с низкой энергией ионизации (Mg, Na, C, B, Be и Li), некоторые из которых являются важными целевыми элементами, а также элементами-индикаторами при ГРП. pLIBS также может выполнять анализ распределения минералов и элементов в образце, когда анализатор настроен на выполнение растрового рисунка с небольшими шагами. Карты элементов могут быть созданы для различных элементов путем объединения площади пика, измеренной для конкретного элемента для каждого измеренного физического местоположения.

Измерения РЗЭ иногда затруднены из-за слабых линий излучения. Недавно был разработан новый тип системы LIBS без встроенного временного стробирования, использующий лазерный луч Nd-YAG в качестве источника возбуждения и оптическую детекторную систему с высоким временным разрешением и компактным недорогим оптическим многоканальным анализатором (ОМА).

Использование pLIBS при ГРП.

Портативные устройства LIBS могут использоваться для быстрого анализа золота на месте, тем самым служа инструментом принятия решений. Лучшим элементом-индикатором для отслеживания золотой минерализации является само золото; поскольку

оно плотное, химически стабильное и его легко обнаружить в продуктах эрозии золоторудных систем (т.е. в россыпном золоте). Отбор проб дренажных отложений, часто первый шаг в стратегии поисков золота. Он заключается в определении содержания серебра (Ag) или его минеральных включений на линии наиболее интенсивного излучения при длине волны 546,58 нм, чтобы установить связь между вторичным (россыпным) месторождением и его потенциальным первичным источником. Результаты продемонстрировали, что можно различать отдельные группы золота в концентратах/золотых слитках, чтобы проследить происхождение золота из золоторудных районов Французской Гвианы, пострадавших от незаконной добычи. Это делается путем выполнения анализа основных компонентов (PCA) на базе данных, полученных по другим элементам, обычно связанным с самородным золотом, таким как Cu, Zn, Ag, Pb, As, Se, Sb, Sn, Hg и Te. Эта функция pLIBS имеет некоторые преимущества перед лабораторной лазерной абляцией ICP-MS (LA-ICP-MS) для отслеживания незаконной добычи золота в дополнение к ряду других преимуществ, таких как меньшая стоимость, скорость и удобство, чем при лабораторной лазерной абляции ICP-MS. Такие исследования также помогают различать источники золота и потенциально дают представление о геохимических процессах, протекающих во время формирования золоторудных месторождений. Был получен практический предел обнаружения 0,75 мкг/г в золотосодержащих породах, а также в образцах керна, демонстрируя потенциал методов для исследований по разведке золота.

В настоящее время литий пользуется большим спросом из-за быстро растущего производства электромобилей, использующих литий-ионные аккумуляторы. LCT-пегматиты (содержащие Li–Cs–Ta) являются важным источником Li. Такие пегматиты могут иметь различную степень обогащения Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta > Nb, B, P и F. Содержание Li в земной коре составляет 17 мкг/г, но концентрация в минерализованных породах может достигать ~ 3%. Хотя данные гиперспектральной визуализации (HSI), генерируемые портативными спектрометрами VNIR и SWIR, также использовались для исследований по разведке Li, pLIBS является идеальным геохимическим инструментом, поскольку это единственный метод, позволяющий измерять концентрацию Li в минералах, горных породах, почвах и рассолах в полевых условиях. На рисунке 11 представлены спектры LIBS трех богатых Li минералов, полученные из различных богатых Li минералов во всем диапазоне длин волн. Недавно был продемонстрирован потенциал pLIBS в LCT-пегматитах Каролинского олово-сподуменового пояса (CTSB), расположенного в зоне сдвига Кингс Маунтин, США. pLIBS использовался для идентификации и количественного определения лития (предел обнаружения <100 мкг/г), измерения отношения K/Rb,

картирования содержания лития и профилирования глубины. Использование рLIBS значительно сократило время, необходимое для получения требуемых геохимических данных в ходе программы ГРР Li-пегматита.

1.7. Анализатор μ Raman.

С момента разработки первого рамановского спектрометра в 1953 году достижения в области лазеров и детекторов расширили применение этого метода в нескольких областях. Рамановские спектрометры выдают информацию как о химическом составе, так и о структуре за одно измерение. Спектрометр μ Raman также является портативным аналитическим прибором неразрушающего действия, и это единственный метод, который может идентифицировать как неорганические, так и органические соединения без необходимости какой-либо химической или механической подготовки образца. Рисунок 12 представляет принципиальную схему современного портативного рамановского спектрометра.

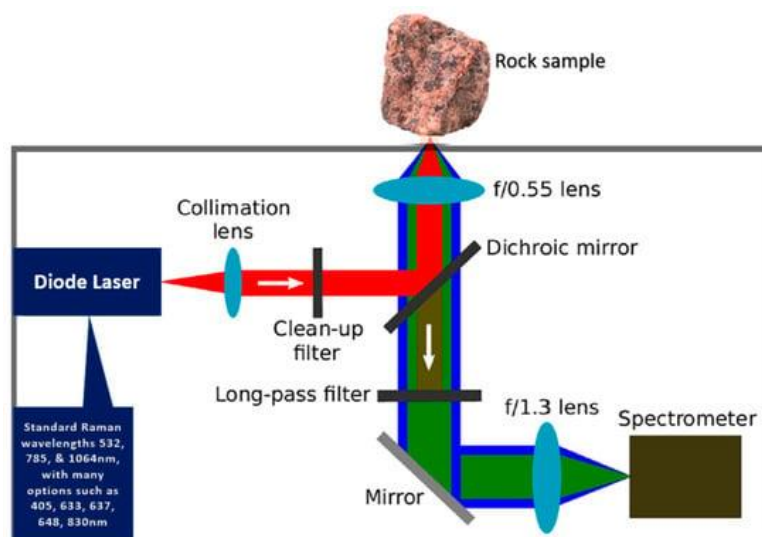


Рис. 12. Принципиальная схема типичной ручной системы рамановского спектрометра.

Видимый свет, УФ или ИК-излучение от лазерного источника подается через линзу и фильтр. Затем свет отражается зеркалом и фокусируется на образце через объектив микроскопа, где лазерный луч взаимодействует с молекулярными колебаниями, фонами или другими возбуждениями в системе, в результате чего энергия лазерных фотонов смещается вверх или вниз. Это изменение энергии известно как “эффект комбинационного рассеяния”, который обнаруживается детектором, предоставляющим информацию о колебательных режимах в системе (образце). Таким образом, спектр комбинационного рассеяния света можно рассматривать как отпечаток молекулы, и это, очевидно, неразрушающий метод. Типичное спектральное разрешение портативного спектрометра составляет около 10 см^{-1} , что контрастирует с типичными значениями $1\text{-}2 \text{ см}^{-1}$ для

полноценных лабораторных спектрометров. Визуальная идентификация, основанная на их специфических физических свойствах, таких как цвет, твердость и спайность, а также их кристаллическая структура, может быть относительно простой для некоторых минералов в полевых условиях, но для обнаружения многих распространенных породообразующих минералов необходимо специальное оборудование, такое как спектрометр pXRD или μ Raman. Используя портативный рамановский спектрометр, обнаружили сложный минерал под названием аммонивольтаит, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$, в комплексном гидратированном сульфате летучей группы на поверхности Северо-Камбального геотермального месторождения, Камчатка, Россия. В другом примере рамановская микроспектроскопия с видимым возбуждением на длине волны 532 нм подтвердила биогенное присутствие цианобактериального мата, который оказал значительное влияние на формирование уникального месторождения Nb-REE Томтор, Россия. На рисунке 13 показаны спектры комбинационного рассеяния некоторых распространенных тяжелых минералов различного происхождения.

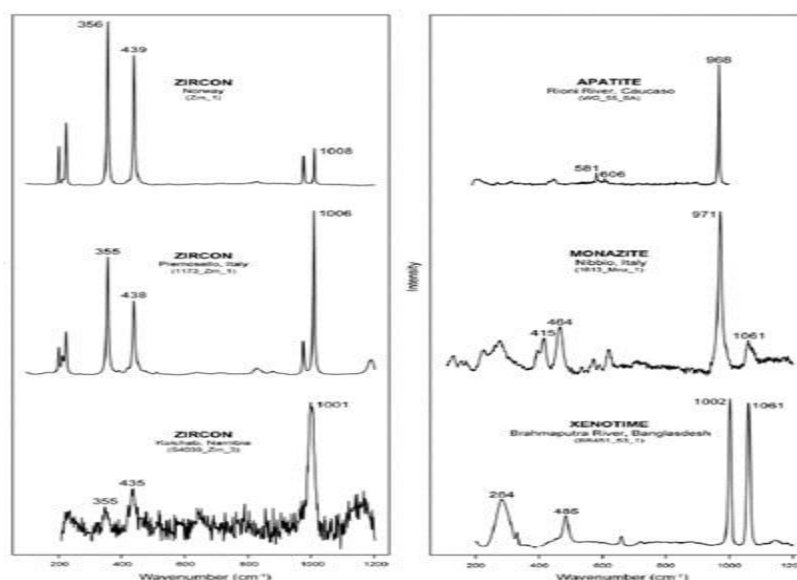


Рис. 13. Спектры комбинационного рассеяния некоторых распространенных тяжелых минералов.

Как правило, идентификация серпентиновых минералов в горных породах, проводимая с помощью сканирующей электронной микроскопии-энергодисперсионной спектрометрии (SEM-EDS) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), является очень дорогостоящей и требует сложных процедур пробоподготовки в отличие от менее дорогостоящей микро-рамановской спектроскопии.

Были проанализированы спектральные особенности, связанные с идентификацией и изменением состава природных карбонатных минералов Ca-Mg-Fe-Mn со структурой кальцита (кальцит, анкерит, доломит, сидерит, родохрозит и магнезит), используя портативное рамановское устройство с возбуждающим лазером на длине волны 532 нм и

портативный инфракрасный спектрометр с ATR (ослабленным полным отражением). Была выявлена сильная корреляция между $Mg\#$, полученным с помощью портативного рентгеновского устройства, и положением полос как портативного рамановского, так и портативного ИК-спектрометра. Были применены методы комбинационной и инфракрасно-вихревой спектроскопии взаимодополняющим образом для идентификации четырех ключевых минералов с гидротермальными изменениями (пирофиллит, белая слюда, хлорит и алунит) *in situ*, которые распространены в эпитеермальных системах драгоценных металлов, что раскрыло потенциал этих методов для применения на других рудных месторождениях гидротермального происхождения.

1.8. Светодиодный флуориметр.

Портативный светодиодный флуориметр можно использовать при поисках урана для непосредственного измерения концентрации урана в воде с пределом обнаружения 0,2 нг/мл. Методология основана на взаимодействии подземных вод с минерализованной зоной и выщелачивании микроэлементов/тяжелых металлов при благоприятных условиях рН-Eh. Светодиодная флуориметрия включает этапы возбуждения иона уранила в образце с использованием электромагнитной энергии подходящей длины волны и измерения затухания со временем фосфоресценции урана после прекращения падающего электромагнитного излучения. Выход флуоресценции варьируется для разных комплексов урана, поэтому в пробу воды добавляется неорганический реагент Флуорен (реагент, усиливающий флуоресценцию -5% раствор пирофосфата натрия) в соотношении 1:10, чтобы преобразовать все комплексы в единый комплекс с одинаковым выходом флуоресценции. На рисунке 14 показана принципиальная схема работы.

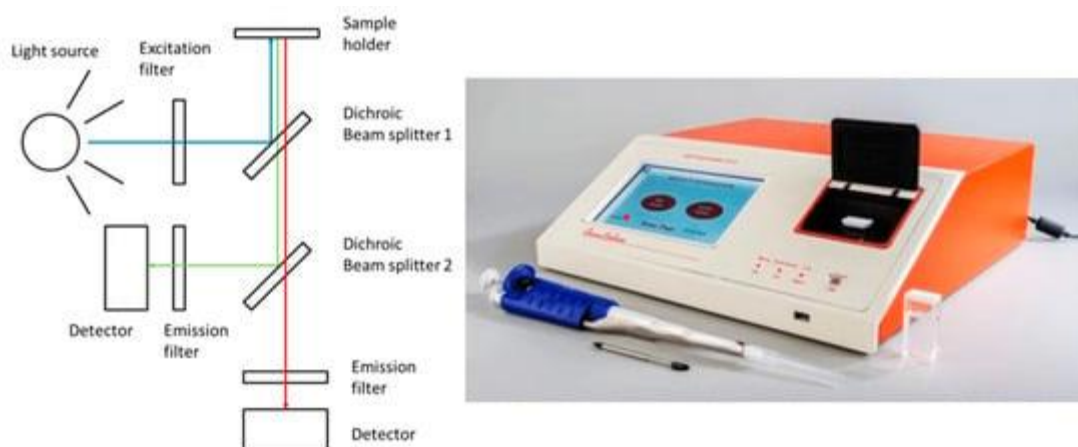


Рис. 14. Принципиальная схема, принцип работы и фотография светодиодного флуориметра,

Этот прибор может быть ценным инструментом при ГРП на уран с использованием гидрогеохимических методов поисков, поскольку уран является лучшим индикатором для самого урана. Он имеет большой линейный динамический диапазон до 1000 нг/мл.

Светодиодный флуориметр очень прочный, работает от батареи 12 В, подходит для полевых применений и требует минимального обслуживания. К сожалению, некоторые из хорошо известных портативных приборов, таких как pXRF и pLIBS, не могут обнаруживать уран в очень низких концентрациях. С другой стороны, спектрометр μ Raman также можно взять с собой в поле для прямого измерения содержания урана в пробах воды, что обеспечивает обнаружение 0,2 нг/мл урана. Хотя светодиодная флуориметрия способна определять содержание урана в нг/мл и может быть полезна в качестве полевого метода, следует знать, что этот метод подвержен влиянию растворенных органических веществ, марганца, железа и высоких TDS. Для уменьшения этих помех могут быть выполнены соответствующие разведения.

1.9. Керновые сканеры.

Технологии сканирования керна основаны на рентгенофазовых, LIBS и ИК-гиперспектральных (HS) датчиках для получения петрофизических, минералогических и геохимических данных. LIBS - это многообещающая технология для быстрого обнаружения зон обогащения в кернах скважин, которую легко применять на участках бурения, позволяющая детально интерпретировать генезис минерализации и распределение металлов на основе обширного набора данных. Метод LIBS намного быстрее других трудоемких методов, таких как электронно-зондовый микроанализатор (EPMA) и LA-ICP-MS. Недавно LIBS, способный предоставлять данные как с высоким, так и с низким разрешением, зарекомендовал себя как высокопроизводительный и высокоскоростной сканер керна при исследовании непрерывных изменений химического и минералогического состава хромитовой руды Меренски Риф, комплекс Бушвелд, Южная Африка, с пространственным разрешением, от субмиллиметрового до метрового масштаба, и мог хорошо различать несколько сульфидов основных металлов, породообразующих и сопутствующих минералов. Технология LIBS также страдает от матричных эффектов, как и любой другой метод спектроскопии. Похожие минеральные фазы будут давать похожие спектры LIBS с похожими матричными эффектами и классификацией; поэтому это кажется очень эффективным для обработки матричных эффектов в изображениях крупнозернистых геологических образцов на основе LIBS. Методика может предоставлять полуколичественные данные об элементах для четко определенных фаз с помощью подсчета точек, а также определять Pt и Pd, когда они встречаются в самородках. Керновые сканеры, основанные на технологии LIBS, также показывают соотношения элементов, такие как Mg/Fe, Cr/Al и Ca/Na, которые были успешно подтверждены EPMA на нескольких полированных срезах. Новый сканер LIBS может сканировать керн длиной

около 4 м менее чем за 5 минут, создавать минеральные и химические карты с репрезентативным разрешением и предоставлять оптические фотографии высокого разрешения. Керновые сканеры, основанные на технологии LIBS, предоставляют информацию на месте, в режиме реального времени и способствуют успеху ГРП.

Керновый сканер, основанный на технологии XRF (XRF-CS), первоначально предназначенный для неразрушающего определения химического состава морских донных отложений на борту судов и в лабораториях на берегу, может обеспечить быструю запись химического состава керна с высоким разрешением до 1 мм. Быстро развиваются гиперспектральные (HS) ИК-сканеры для повышения надежности и эффективности каротажа керна при характеристике рудных месторождений. Например, были использованы гиперспектральные данные керна для количественной оценки оруденения на месторождениях Иберийского пиритового пояса VMS. В таблице 3 приведены краткие сведения обо всех описанных портативных приборах, принципах их работы, компонентах, параметрах, особенностях и применениях.

Табл. 3.

Краткое описание портативных приборов.

S. No	Name of the Portable Instrument	Working Principle	Components	Features	Applications
1	Short-wavelength infrared (SWIR) spectrometer	Can measure reflectance in the short wavelength infrared range of 1300–2500 nm based on the interaction between light and molecular bonds of minerals present in the sample.	Czerny–Turner, Echelle and Transmission Optical Spectrographs, NIR covers from 780 to 1400 nm, and SWIR from 1400 to 3000 nm.	Operates in absorption/transmission/reflection modes. High sensitivity over the NIR and SWIR range. Spectral analysis can identify several minerals, most minerals can be detected up to 0.01 wt.%.	Used for mapping both mineral assemblages and changes in mineral composition, as well as providing data to aid lithological characterization and the development of alteration maps and help to develop three-dimensional deposit models.
2	FTIR	FTIR spectroscopy is a dispersed method in which measurements are performed over a broad spectrum instead of a narrow band of frequencies. The interferogram signal is transmitted through or bounces from the sample surface, where specific energy wavelengths are absorbed. The beam eventually passes through the detector and is further passed on to the processing computer for Fourier transformation of energy signals.	Different components of FTIR are the IR source, interferometer, and a detector.	It is a non-destructive technique for obtaining molecular information, offers high precision, accuracy, speed, enhanced sensitivity, and ease of operation.	To determine the mineral species, mineral composition.
3	Instruments for Radiometric surveys (Geiger–Müller counter)	It detects ionizing radiation, such as alpha particles, beta particles, and gamma rays, using the ionization effect produced in a Geiger–Müller tube.	A G–M counter has two main parts—a sealed tube, or chamber filled with gas, and an information display.	The sensitivity of the GM tube is such that any particle capable of ionizing a single atom of the filling gas of the tube will initiate an avalanche of ionization in the tube.	It can detect radioactive isotopes such as ⁴⁰ K, ²³⁴ Th and ²³⁸ U in rocks, minerals, and soils in the course of mineral prospecting.
4	XRF	When X-ray radiation strikes the sample, the inner shell electrons of the atoms of elements within the sample with sufficient energy to cause an electron in the K and L-shells to be displaced. The atom reestablishes equilibrium by another electron dropping into the vacated electron position. This return to atomic stability emits a photon of energy that is characteristic of each element present in the sample.	Comprises an X-ray excitation source, X-ray detector, and a data acquisition and analysis unit.	Detection limits of 5 to 30 µg/g for most trace elements, low background noise, high temperature stability, high resolution at high count rates, and fast processing times.	Used for the determination of the elemental composition of rocks, sediments, and other geological materials.
5	XRD	The diffraction patterns result from constructive interference between X-rays scattered by successive parallel atomic planes of the crystal structure.	Portable XRD houses a 2.7 W Rh anode transmission X-ray tube source and a 10 mm ² silicon drift detector (SDD).	The limit of detection in XRD is in the 1–5% range, which depends on the sample matrix.	XRD can perform qualitative and quantitative identification of minerals in rocks, soils, and other geological materials.
6	LIBS	When an intense and highly focused laser pulse interacts with a sample (solids, liquids, and even gases), a small plume of plasma consisting of electronically excited atoms and ions is created. As these atoms and ions decay back into their ground states, they emit characteristic wavelengths of light, which are isolated and detected.	A unit to generate a pulsed laser (typically an Nd-YAG 1064 nm laser) with a focusing system to vaporize a small portion of the sample, a spectrometer to capture the emitted light and isolate the light of the desired wavelength, and a detector.	No need for sample preparation, can detect all elements present in any type of sample using a single laser shot.	Determination of major, minor, and trace elements in rocks and other geological samples for pure and applied geochemical studies, ability to determine provenance using multivariate analysis, also can be used as a screening tool for selecting important samples for more precise analysis in a laboratory.
7	Raman Spectrometer	When light energy in the form of a laser interacts with molecules in a gas, liquid, or solid, which results in the energy of the laser photons being shifted up or down, the shift in energy gives information about the chemical composition of the sample.	There are three primary components to any Raman spectrometer: An excitation source, a sampling apparatus, and a detector.	Chemical identification, spontaneous and stimulated, detection of minerals up to 1 µg/g concentration. This instrument was also used in the deep ocean to identify different minerals on the ocean floor.	Can provide chemical and structural fingerprint information for earth materials (solids, powders, and liquids), can deliver both chemical composition and structural information in a single measurement.
8	LED fluorimeter	The uranyl ion is excited in the sample by using electromagnetic energy of suitable wavelengths and the decay is measured with the time of the uranium phosphorescence after the termination of the incident electromagnetic radiation.	Light source of suitable wavelength, excitation filter, sample holder, dichroic beam splitter, and emission filters.	Low cost, easy to operate, offers very low detection limit for uranium.	Mostly used in water quality monitoring, potential tool for uranium exploration studies, especially by hydrogeochemical prospecting methods.
9	Core scanner based on XRF technology	Works on the principle much similar to a portable XRF.	An X-ray generator, a filter to reduce background noise, optics, and a detector.	Requires an XRF core scanner to be positioned accurately above the sediment surface, provides rapid high-resolution (down to 1 mm) records of chemical composition on split sediment cores.	Offers fast, non-destructive closely spaced analysis of major, minor, and some trace elements in drill cores by scanning the surface of split sediment cores.
10	Core scanner based on LIBS technology	The laser-induced plasma emission is collected by achromatic lenses and the optical signal is then spectrally resolved by a spectrometer that covers 220 to 990 nm with the detection of intensity light at selected wavelengths by a CMOS detector.	The laser source, the spectrometer, the Z-axis drill core translation table, and the ablation chamber in a fully automated configuration.	LIBS core scanners work in the full 220–990 nm range and a camera that can read 1000 full frames per second.	It can be used for both high-resolution mineralogical imaging and low-resolution core scanning.
11	Core scanner based on IR hyperspectral technology	Hyperspectral imaging is a chemical imaging technique by reflectance spectroscopy to identify minerals based on their spectral response to infrared light.	A tray table for carrying the core wooden tray under the field-of-view of the imaging spectrometer and a sensor to cover the IR regions of the electromagnetic spectrum. The entire setting is installed in a transportable Container.	The mineral liberation, texture, and grain information can be provided by the scanning and mapping of drill core samples, acquires data from hundreds of meters of core per day without any sample preparation.	It helps in mineral identification and quantification of the entire borehole from small samples, with high resolution mineralogical information strategically selected throughout the deposit.

All these devices will have a rechargeable battery each, which will last up to 6 to 8 h of work.

1.10. Портативные аналитические датчики в глубоководных исследованиях.

Глубоководные гидротермальные районы, полиметаллические конкреции и корки, а также морской ил содержат большое количество металлических ресурсов, которые в последние годы стали объектом ГРП.

Залежи РЗЭ на морском дне встречаются в средах с низкой скоростью осаждения, от мелководных континентальных шельфов до глубоких абиссальных равнин, где они обычно адсорбируются железомарганцевыми конкрециями, корками или илами. Устройства рXRF для определения характеристик РЗЭ чрезвычайно ценны для количественной оценки РЗЭ на шельфе и разработки стратегий подводных ГРП. Кроме того, появление подводных дистанционно управляемых аппаратов (ROV), оснащенных химическими датчиками, такими как LIBS, рамановские спектрометры, спектрометры ближнего ИК-диапазона и спектрометры лазерно-индуцированной флуоресценции, для обнаружения *in situ*, начали демонстрировать их потенциал для использования в глубоководных геологических исследованиях. Благодаря высокочувствительным и избирательным возможностям обнаружения некоторые из этих миниатюрных спектроскопических методов внедряются в РОВС в глубоководных районах для проведения многоэлементного геохимического анализа *in situ* как морской воды, так и месторождений полезных ископаемых на дне океана. Фактически, для таких приборов, как рамановские спектрометры и LIBS, подводная среда создает множество проблем, таких как эффект гашения плазмы из-за почти несжимаемой текучей среды, что может значительно ухудшить качество получаемых сигналов. Чтобы преодолеть это, подводные системы LIBS будут использовать метод двойного импульса. На рисунке 15 показан типичный спектр марганцевых конкреций из глубоководных районов в заливе Цзяочжоу, Китай.

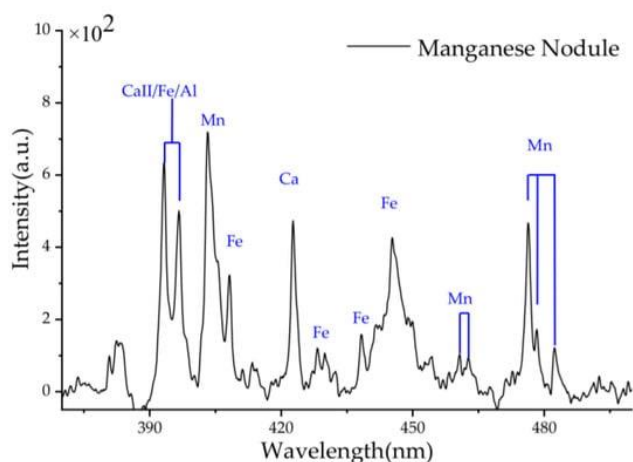


Рис. 15. Типичные спектры LIBS марганцевой конкреции в заливе Цзяочжоу, Китай.

После обработки фонового вычитания отчетливо видны характерные линии основных металлических элементов Fe и Mn. Сравнение данных о составе морской воды, определенных на месте с помощью LIBS и в лаборатории, можно увидеть в таблице 4.

Табл. 4.

Сравнение состава морской воды, определенного зондом LIBS, и ICP-AES в лаборатории.

Description	Na (mmol/kg)	K (mmol/kg)	Ca (mmol/kg)	Li In ($\mu\text{mol/kg}$)
In situ determination by LIBS	470 \pm 2	10.3 \pm 0.2	9.7 \pm 1.0	25 \pm 9
In lab determined by ICP-AES	452	10.2	9.4	43.2

Эти результаты одновременного определения основных элементов (Na, Mg, Ca, K) и Li в широком диапазоне концентраций демонстрируют, что глубоководный прибор LIBS обладает достаточной чувствительностью и точностью, необходимыми для применения в океане. Океанические датчики *in situ*, основанные на спектроскопической технологии, обладают многими преимуществами, такими как одновременное обнаружение нескольких компонентов, бесконтактный высокоскоростной анализ, широкая адаптивность, высокая гибкость и др. Наиболее обогащенный РЗЭ ил был обнаружен в пелагических глубоководных регионах на расстоянии более 2000 км от срединно-океанических хребтов, на глубинах более 4000 м. Были разработаны две ядерные методики для натуральных измерений РЗЭ в глубоководных отложениях: (1) пассивное измерение радиоактивности ^{176}Lu , которое уместно, если возможны долгосрочные натурные измерения, и (2) использование нейтронного датчика, прикрепленного к ROV, для быстрого натурального измерения РЗЭ в глубоководных отложениях путем захвата тепловых нейтронов. Поскольку лютеций и гадолиний демонстрируют сильную линейную корреляцию с концентрациями ΣREE в глубоководных отложениях, общее содержание REE можно определить, измеряя только концентрации Lu или Gd.

Было также продемонстрировано, что с помощью портативного инфракрасного анализатора минералов (PIMA) с использованием спектрального анализа SWIR возможно получать как качественные, так и количественные результаты минеральных компонентов и геохимии (например, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb и Y) на борту с высокой чувствительностью. Этот прибор также может заменить обычный ICP-MS. Таким образом, получение эмпирических данных с помощью вихревого спектрального анализа практически в режиме реального времени может быть ценным для анализа геохимических отложений на дне океана.

1.11. Сравнение полевых портативных приборов с лабораторными.

pXRF и pLIBS являются наиболее часто используемыми аналитическими методами для полевых измерений. Лабораторные анализы обычно выполняются с помощью XRF, ICP-OES и ICP-MS. В ряде случаев полевые измерения и лабораторные анализы показывают хорошую корреляцию (рис. 16).

Однако была получена слабая корреляция между pXRF и лабораторными данными для таких элементов, как Sb и Fe, что может отражать неоднородность образцов, а также неполное расщепление всех Fe-содержащих минералов при сбраживании царской водкой для некоторых образцов (например, хромита). В таблице 5 представлено сравнение результатов РФА (в полевых условиях) и лабораторных результатов РФА для четырех эталонных образцов, доказывающее, что эти портативные приборы могут генерировать аналитические данные надежного качества.

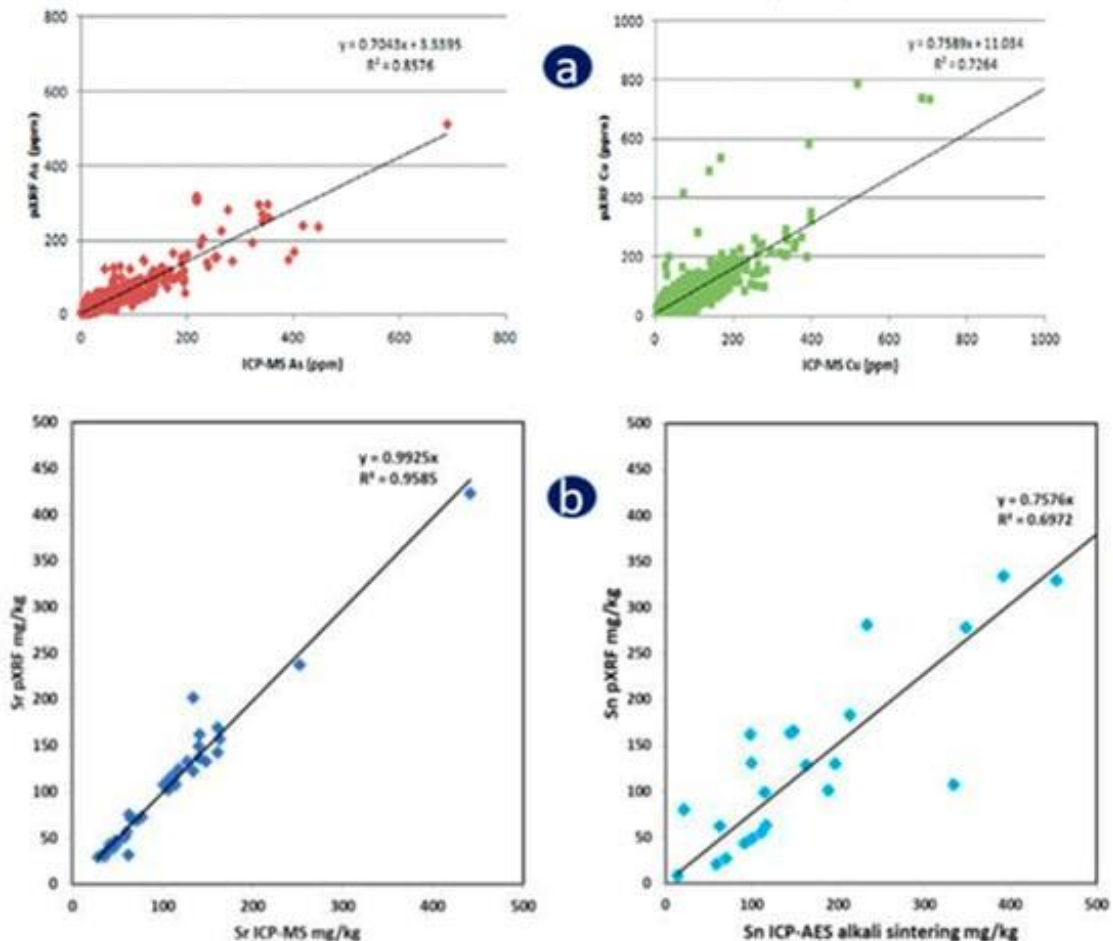


Рис. 16. Хорошая корреляция между полевыми данными (pXRF) и лабораторными данными (ICP-MS) при одном и том же разбиении образцов на различные микроэлементы.

Сравнение результатов РФА (в полевых условиях) и лабораторных результатов РФА

Element/Sample Identity	POSS-2012-41.10		POSS-2012-70.10		POSS-2012-92.10		POSS-2012-102.10	
	pXRF	Lab XRF	pXRF	Lab XRF	pXRF	Lab XRF	pXRF	Lab XRF
Mg %	<LOD	0.95	<LOD	1.04	<LOD	1.07	<LOD	1.02
Al %	6.6	7.95	6	8.01	6.3	8.04	6.3	8.08
Si %	35.7	32.7	31.9	32.4	34.6	32.3	33.7	32.2
P %	<LOD	0.075	<LOD	0.072	<LOD	0.072	<LOD	0.075
K %	2.28	2.18	2.26	2.18	2.36	2.25	2.27	2.18
Ca %	1.48	1.65	1.48	1.67	1.43	1.62	1.52	1.67
Ti %	0.3	0.312	0.31	0.336	0.32	0.336	0.32	0.336
Mn (µg/g)	420	372	432	411	419	418	453	411
Fe %	2.90	3.10	2.95	3.41	3.2	3.40	3.04	3.38
S %	<LOD	0.028	<LOD	0.026	<LOD	0.035	<LOD	0.029
Cl %	<LOD	0.008	<LOD	0.009	<LOD	0.011	<LOD	0.009
V (µg/g)	78	70	75	70	75	75	74	74
Cr (µg/g)	76	48	82	58	81	57	87	56
Ni (µg/g)	16	<20	<LOD	<20	<LOD	22	29	<20
Cu (µg/g)	26	30	29	30	36	44	40	30
Zn (µg/g)	41	53	41	55	50	66	38	66
As (µg/g)	37	20	28	21	33	25	38	<20
Rb (µg/g)	79.6	90	71.9	97	83.8	100	76.8	100
Sr (µg/g)	185	229	172	236	199	232	195	238
Y (µg/g)	15	18	11	26	16	21	13	26
Zr (µg/g)	225	198	198	187	223	193	219	191
Mo (µg/g)	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001
Sn (µg/g)	<LOD	<0.002	<LOD	<0.002	<LOD	<0.002	<LOD	<0.002
Sb (µg/g)	<LOD	<0.01	<LOD	<0.01	<LOD	<0.01	<LOD	<0.01
Pb (µg/g)	10	<20	10	24	13	21	8	<20
Bi (µg/g)	<LOD	<30	30	<30	<LOD	<30	<LOD	<30
Th (µg/g)	<LOD	0.001	<LOD	0.001	<LOD	<0.001	<LOD	0.001
U(µg/g)	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001	<LOD	<0.001

1.12. Проблемы качества данных и пути их преодоления.

Традиционные лабораторные приборы, такие как WD-XRF, ICP-MS и рамановские спектрометры, обычно размещаются в стационарных помещениях с контролируемой средой и температурой. Портативные приборы, такие как спектрометры pXRF, pLIBS и μ Raman, обычно используются в полевых условиях при переменной температуре и в суровых условиях окружающей среды. Поэтому результаты, полученные в полевых условиях, не всегда совпадают с результатами, полученными в лаборатории по нескольким причинам: (1) различия в окружающей среде, включая запыленность, (2) различия в температуре, (3) различия в подготовке образцов (геометрия образца, плотность, размер зерен и влажность) и (4) технические ограничения портативных приборов (например, чувствительность). Процедуры подготовки проб в лаборатории обеспечивают репрезентативность образцов, которая в некоторой степени может быть обеспечена с

помощью сетки или нескольких измерений в полевых условиях. Таким образом, если эти аспекты полностью поняты и уделяется должное внимание тщательной подготовке образцов и соблюдению соответствующих процедур контроля качества, портативные приборы также могут предоставлять надежные данные в полевых условиях. В случае pXRF это поверхностный/приповерхностный метод, который, как предполагается, проникает на глубину от нескольких микрометров до нескольких миллиметров в зависимости от природы матрицы образца и измеряет только часть образца непосредственно перед окном. В ряде случаев с помощью pXRF и лабораторных приборов, таких как ICP-MS, можно получить сопоставимые данные по одним и тем же образцам для определенных элементов, таких как As, Cu и Pb (рис. 16). Однако для таких элементов, как Sb, сопоставимость ниже, поскольку концентрации Sb были близки к нижнему пределу обнаружения с помощью pXRF. Такой точности может быть достаточно при поисках, особенно при поиске тенденций, а не очень точных значений. Однако в других видах деятельности, таких как разведка и добыча для получения достоверной информации требуется более тщательная подготовка образцов, калибровка приборов и протоколы контроля качества. При обнаружении элемента LIBS сигнала обычно достаточно для идентификации, даже если образец не является строго плоским (для масштаба окна 3×4 мм). При проведении работ по спектроскопии μ Raman параметры инструмента, такие как точность фокальной плоскости, время экспозиции и условия окружающей освещенности в полевых условиях, могут влиять на получение и интерпретацию спектроскопических данных. Химический и минералогический анализ кернов скважин в режиме реального времени с помощью pXRF, спектрометра pFTIR, рентгеновского излучения и рамановского спектрометра является сложной задачей из-за состояния поверхности керна и неоднородности образцов. Мультитехнологический подход является наилучшим для преодоления недостатков, связанных с вариациями текстуры керна.

Ничто не заменит надлежащую подготовку образцов, протокол тестирования и соблюдение строгих протоколов обеспечения качества и контроля качества (QA и QC) использованием сертифицированных эталонных материалов с международной матрицей соответствия (CRM) для получения точных количественных данных. Это сводит к минимуму влияние матрицы благодаря совместимости химических и физических характеристик образцов и стандартов калибровки. Для уменьшения влияния матрицы могут быть использованы другие традиционные стратегии калибровки, такие как добавление стандарта (SA) и внутренняя стандартизация (IS). Чтобы свести к минимуму влияние элементов матрицы на конкретный элемент, анализируются соответствующие матрице

международные CRM и применяются поправочные коэффициенты для получения наиболее точных данных даже в полевых условиях.

Несмотря на эти факты, портативные методы осваиваются и дают данные, сравнимые по точности с хорошо зарекомендовавшими себя лабораторными аналитическими методами. Разработана библиотека данных, состоящая из спектральной информации высокого разрешения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне (350-1080 нм), которая имеет дело с эффектами перекрытия спектра и полезна для идентификации некоторых элементов, таких как РЗЭ и др.

1.13. Выводы.

1. Разработка недорогих полевых портативных аналитических приборов, таких как портативные коротковолновые инфракрасные спектрометры (SWIR), pXRF, pXRD, pLIBS и спектрометры MR Map, за последние пару десятилетий позволила получать геохимическую и минералогическую информацию при проведении ГПП.

2. Преимуществами этих приборов являются: (1) быстрый анализ; (2) низкие затраты по сравнению с лабораторными приборами; (3) работа от перезаряжаемых батарей; (4) отсутствие необходимости подготовки проб или ее незначительное количество; (5) GPS, Bluetooth, беспроводные компьютерные технологии, подключение к Интернету и дистанционное управление; (6) безопасность для оператора; и (7) простота эксплуатации.

3. Возможности этих портативных методов в сочетании с GPS и Bluetooth обеспечивают картирование полезных ископаемых на больших площадях в полевых условиях и мгновенную передачу данных. Методы анализа In situ более эффективны как для анализа почв, горных пород и керна скважин различного состава, так и для поисков глубоководных полезных ископаемых и понимания экосистем.

4. Портативная технология XRF в настоящее время успешно используется как при ГПП так и в металлургии. Портативные LIBS - это один из немногих методов, который может обнаруживать литий, а также все галогены в полевых условиях.

5. Ожидается дальнейший прогресс в лазерных технологиях, которые постоянно совершенствуются за счет уменьшения размеров и увеличения мощности импульсов, а также благодаря улучшенной оптике.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРОТКОВОЛНОВЫХ, СРЕДНЕЧАСТОТНЫХ И ТЕПЛОВЫХ-ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ [3]

2.1. Введение

Спектры отражения, измеренные на геологических материалах, таких как горные породы и почвы, содержат спектральные сигнатуры или “отпечатки пальцев” составляющих их минералов и других компонентов и свойств, из которых может быть получена информация, включая виды минералов, содержание, химический состав и кристалличность. Характеристики поглощения минералов (независимо от характеристик прибора), соответствующие колебательные режимы описаны в следующих диапазонах длин волн (рис. 1): (1) SWIR 1 = от 1300 до 1850 нм, (2) SWIR 2 = от 1850 до 2600 нм, (3) MIR = от 2600 до 5500 нм и (4) TIR = от 5500 до 15000 нм.

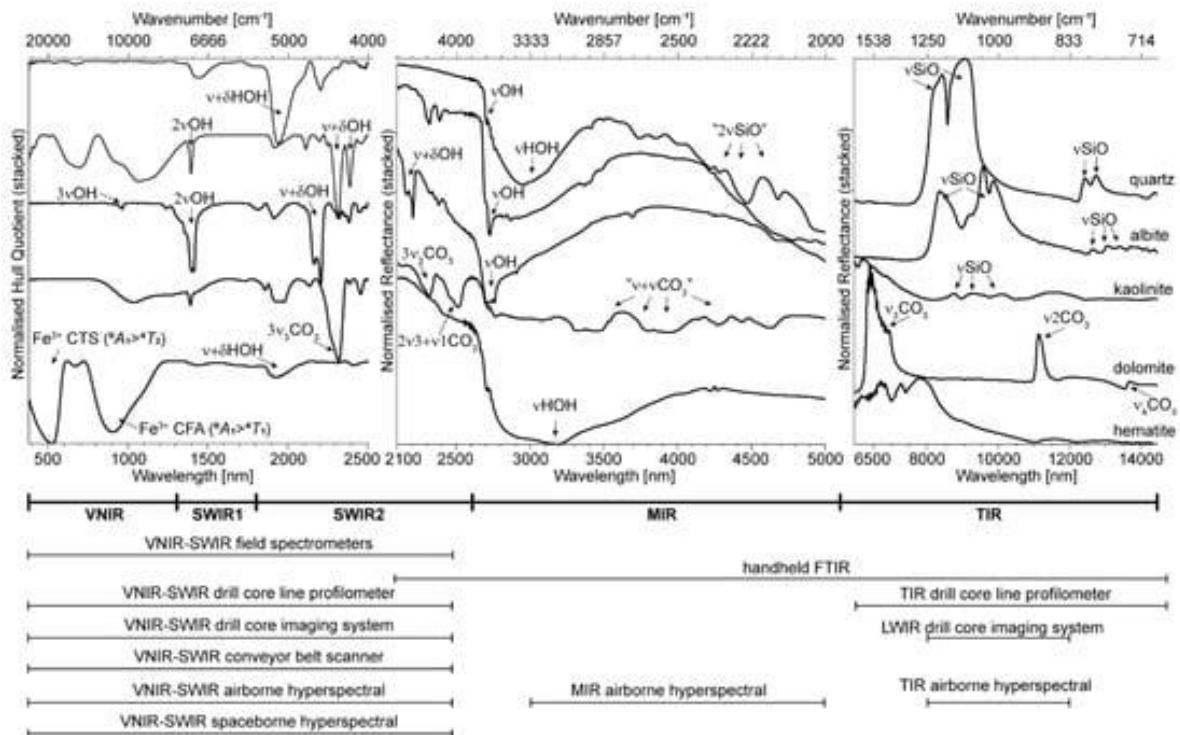


Рис. 1. Спектры отражения основных минералов в диапазоне длин волн от 380 до 14 500 нм (от 26 315 до 690 см^{-1}) и диапазон длин волн гиперспектральных приборов ближнего и дистанционного зондирования.

Классификация этих диапазонов длин волн немного отличается от обычно используемых, но основана на кластерах колебательных мод, связанных с физико-химией минералов, а не на ограничениях инструментов и измерений. В SWIR 1 преобладают первые обертоны основ растяжения, связанных с гидроксидом, тогда как в ОН сочетаются полосы основных колебаний растяжения и изгиба, а также CO_3 . В SWIR 2 преобладают обертоны, связанные с комбинацией основных факторов растяжения. Диапазон длин волн MIR содержит множество связанных с гидроксидом основ растяжения, а также обертоны и комбинации многих фундаментальных мод колебаний связей C-O, B-O, S-O, P-O и Si-O, которые встречаются в TIR.

Относительная интенсивность соответствующих характеристик поглощения увеличивается с увеличением относительного содержания соответствующей связи, вызывающей колебательный режим. Полная ширина при половинном минимуме или максимуме (FWHM) характеристик поглощения увеличивается с уменьшением кристалличности минералов, поскольку длины связей больше различаются в плохо упорядоченных кристаллических структурах. В конкретных примерах, таких как минералы группы каолина, относительная интенсивность отдельных полос поглощения связана с кристалличностью. Оценка содержания и кристалличности каолинита важна для различных типов месторождений полезных ископаемых, поскольку его присутствие может снизить стоимость сыпучих материалов (например, железной руды) или может нанести ущерб переработке руды (например, флотации и измельчению на медно-порфировых месторождениях). Положение элемента поглощения на длине волны в SWIR -TIR в основном связано с химическим составом данного минерала.

Вышеуказанные характеристики поглощения — и, следовательно, характеристики минералов - могут быть извлечены из спектров отражения посредством соотношения полос или полиномиальной подгонки. Эти методы могут быть применены в лабораторных условиях (например, инфракрасное излучение с преобразованием Фурье; FTIR), полевых (например, ручные спектрометры и портативные FTIR), керновых и бортовых спектрометрах (например, профилировщики линий и системы визуализации), а также в космических приборах.

Одной из основных упущенных возможностей применения спектроскопии отражения при ГРП было непонимание фундаментальных спектроскопических и физико-химических процессов, вызывающих наблюдаемые полосы поглощения, а также их положения и формы на длинах волн. Например, обычно используемые сокращенные рабочие сокращения “AlOH” ”FeOH” и “MgOH” для групп основных характеристик поглощения с центром около 2200 нм, 2250 нм и 2350 нм соответственно, являются чрезмерно упрощенными и могут вводить в заблуждение, поскольку наличие и положение длины волны каждой из этих характеристик поглощения контролируются множеством катионов, потенциально связанных с OH-группами. Поглощения “FeOH” и “MgOH” обусловлены комбинацией связанных с гидроксидом основ растяжения и изгиба, точное положение длины волны которых может контролироваться вектором обмена $MgFe_{-1}$ в случае хлорита. Кроме того, полоса “MgOH” длиной ~ 2350 нм значительно перекрывается с полосой $3\nu_3CO_3$ (обозначения функциональных групп см. на рис. 1), характерной особенностью поглощения карбонатов, таких как кальцит, в SWIR, центр которой находится между 2300 и 2340 нм. Многие другие проблемы, такие как поверхностные загрязнения (например, образование

сульфатной корки на хранящемся материале зерна), содержание влаги в материале образца и условия измерения, а также загрязненные калибровочные панели, еще больше усложняют интерпретацию спектров отражения. Следовательно, необходимы тщательно соблюдаемые процедуры измерений, хорошо откалиброванные инструменты и учет воздействия поверхности и окружающей среды при спектроскопических измерениях коэффициента отражения.

2.2. Диагностические признаки минералов в спектрах отражения.

Колебательные режимы минералов, содержащих различные формы кислорода, могут наблюдаться в различных областях диапазонов длин волн SWIR и TIR (например, кварц (SiO_2), альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), гематит (Fe_2O_3 и другие минералы.)). Основные типы колебательных мод (т.е. активных в инфракрасном диапазоне функциональных групп) в этих породообразующих и часто изменяющихся минералах обусловлены фундаментальными колебаниями при растяжении и изгибе (сокращенно ν и δ соответственно) связей O-H, N-H, C-O, B-O, S-O, P-O и Si-O) (представлены на рисунке 2) и их обертонами (сокращенно, для например, как 2ν для первого обертона растягивающей основной) и комбинации основных растягивающих и изгибающих колебаний (сокращенно как $\nu + \delta$).

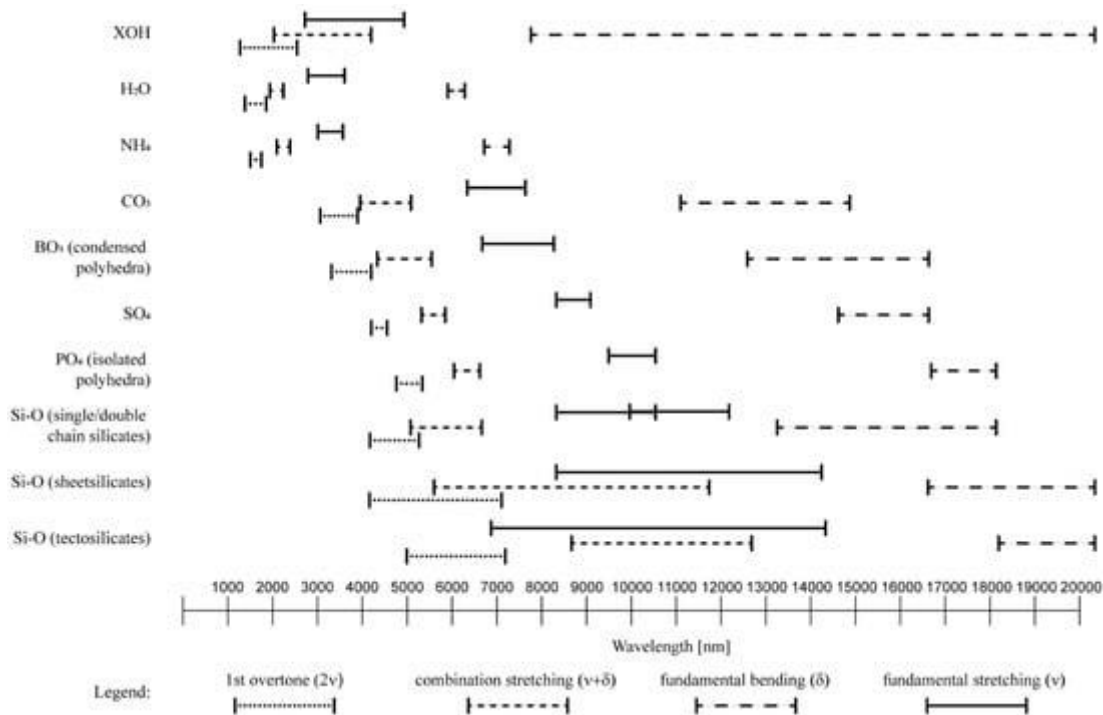


Рис. 2. Диапазоны длин волн (нм) атомных групп в минералах, содержащих кислород и аммоний.

Диапазоны длин волн комбинации и первых обертонов рассчитаны на основе основных колебаний, но не учитывают факторы ангармоничности и, следовательно,

должны использоваться только в качестве приблизительного ориентира для указания, где поглощаются соответствующие функциональные группы инфракрасного излучения.

Исторически спектроскопия отражения, применяемая при ГРП, была сосредоточена преимущественно на областях длин волн VNIR и SWIR из-за ограниченности доступных и надежных приборов, а в последнее время также в диапазоне длин волн TIR, поскольку на рынке появились портативные и настольные приборы FTIR. Определение диапазонов длин волн, приписываемых этим различным представляющим интерес областям, в значительной степени определялось спецификациями соответствующих технологий спектроскопии отражения. Например, диапазон длин волн VNIR изначально был определен как диапазон длин волн от 325 до 2500 нм, который является одним из атмосферных окон, где поглощение солнечного излучения атмосферными газами ограничено относительно узкими диапазонами длин волн около 1400 и 1900 нм. Впоследствии был введен диапазон длин волн SWIR, включающий более длинный диапазон длин волн VNIR (от 1300 до 2500 нм). Однако несколько колебательных мод сосредоточены на границе между определениями диапазона длин волн, определяемыми приборами, примером является основная особенность поглощения, связанная с карбонатом, расположенная на длине волны около 2500 нм, обычно наблюдаемая в карбонатах кальция, таких как кальцит и доломит, как показано на рисунке 1.

Рассеивающие свойства материалов различаются в разных частях инфракрасного спектра, и это частично зависит от того, является ли поверхность анализируемого материала гладкой относительно длины волны падающего излучения (что приводит к зеркальному отражению, также называемому поверхностным рассеянием) или шероховатой (что приводит к объемному рассеянию плюс поверхностное рассеяние). Для шероховатых поверхностей был определен коэффициент зеркального отражения как R_S , а объемный коэффициент отражения – как R_V . Общая отражательная способность R_T может быть выражена как сумма R_S и R_V , где оба компонента зависят от (1) угла падения излучения относительно нормали к макроскопической поверхности (j), (2) угла наблюдения относительно нормали к макроскопической поверхности (q), (3) доли упаковки (f), (4) собственный показатель преломления дисперсной среды (n), (5) собственный коэффициент поглощения дисперсной среды (α), (6) коэффициент рассеяния дисперсной среды (s) и (7) средний размер зерен (d). В случае доступных в настоящее время полевых и буровых приборов гиперспектрального зондирования керна, j и q можно считать инвариантным и, следовательно, постоянным. Оценка параметров f , n , α , s и d по своей сути сложна при обычном пространственном разрешении полевых профилометров линии керна, поскольку в большинстве случаев необходимо предполагать наличие минерального комплекса.

Следовательно, для этого предполагается, что интенсивность полосы поглощения коррелирует с величиной соответствующей колебательной моды. Однако следует отметить, что эта корреляция не обязательно линейна, поскольку она зависит от всех вышеперечисленных переменных. В спектрах отражения диапазонов длин волн SWIR 1, SWIR 2 и MIR преобладают процессы объемного рассеяния, тогда как в TIR преобладает поверхностное рассеяние. Полосы поглощения в спектрах отражения отображаются в виде желобов, если соответствующий минерал действует как объемный рассеиватель (например, в SWIR на рис. 1). Пики коэффициента отражения могут наблюдаться, если соответствующий минерал является поверхностным рассеивателем (например, в TIR на рис. 1). R_S увеличивается с увеличением интенсивности колебательной моды и когда коэффициент ослабления k значительно превышает показатель преломления n . В зависимости от размера зерен разные минералы могут по-разному рассеивать свет в одном и том же диапазоне длин волн. Например, слой налипших мелких частиц каолинита на кварце может привести к появлению впадин поглощения, накладывающихся на ожидаемые сильные полосы остаточного излучения, связанные с кварцем, в диапазоне длин волн 9000 нм, поскольку объемное рассеяние применяется к мелкозернистому каолиниту, тогда как поверхностное рассеяние применяется к нижележащему крупнозернистому кварцу.

2.2.1. Функциональные группы SWIR 1 (от 1300 до 1850 нм).

Первые обертоны фундаментальных колебаний растяжения гидроксильных групп ($2\nu_{OH}$) в гидроксилсодержащих минералах являются преобладающими характеристиками поглощения, происходящими в области длин волн от 1300 до 1850 нм (табл. 1).

Табл. 1.

SWIR 1 - активные колебательные моды в породообразующих и изменяющихся минералах, их расположение по длине волны (в нм), а также названия сценариев для извлечения относительной интенсивности и положения по длине волны соответствующих характеристик поглощения.

Mineral Group	Mineral Species (Examples)	Assignment of Absorption	Lower Limit (nm)	Upper Limit (nm)	Literature	Intensity Script	Wavelength Script
sheet silicate	kaolinite		1392 to 1415		[41]		
sheet silicate	muscovite		1406 to 1415		[31]		
sheet silicate	lepidolite		1387 to 1425		[31]		
sheet silicate	talc		1392 to 1412		[28]		
sheet silicate	smectites	$2\nu_{MnOH}$	1394 to 1445		[28,42]	1400D	1400W
sheet silicate	palygorskite		1386 to 1443		[43]		
sheet silicate	chlorite		1391 to 1415		[44]		
double chain silicate	calcic amphibole		1392 to 1413		[45]		

Все гидроксильные силикаты и сульфаты обладают такими свойствами поглощения. Например, в листовых силикатах (например, каолиновой группы, белой слюды, талька, смектита, хлорита) $2\nu_{OH}$ в основном находится между 1390 и 1445 нм. В исследовании цеолитов было продемонстрировано, что связанные с гидроксилем обертоны могут быть более чувствительными к гидроксильному окружению (т. е. к типу катионов,

связанных с ОН-группой), чем их фундаментальные колебания растяжения в диапазоне длин волн MIR.

Обертоны фундаментальных колебаний должны располагаться на частоте, вдвое превышающей частоту фундаментальных. Однако из-за ангармонического характера колебаний обертоны основных колебаний расположены на более низкой частоте (т. е. на более длинной длине волны), чем вдвое превышающей частоту основной вибрации. Разница описывается квадратом постоянной ангармонизма C , которая составляет около 171 см^{-1} в случае листовых силикатов. Расположение по длине волны самой сильной полосы поглощения зависит от катиона, связанного с активной в инфракрасном диапазоне ОН-группой. Это означает, что положение длины волны основной вибрации ОН (νOH) и ее обертона ($2\nu\text{OH}$) увеличивается с увеличением электроотрицательности катиона, связанного с ОН. В результате, например, листовые силикаты, богатые Mg или Al, поглощают на более коротких длинах волн по сравнению с листовыми силикатами, богатыми Fe или Ni. Листовой силикат пренит проявляет сильное поглощение на длине волны около 1477 нм, что связано со сравнительно высоким содержанием трехвалентного железа и, следовательно, расположен на значительно более длинных волнах по сравнению с другими листовыми силикатами. С другой стороны, поглощение Li-ОН, которое указывает на присутствие Li-содержащих гидроксированных силикатов, таких как лепидолит, локализовано на сравнительно коротких длинах волн, около 1390 нм.

Серия epidote включает серию твердых растворов, варьирующуюся от клинозоизита ($\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) до пистазита ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) в качестве двух конечных элементов твердого раствора AlFe^{3+} . Каждая ОН-группа в эпидоте связана с двумя М-участками, которые заняты различными количествами Al и Fe^{3+} . Гидроксированные соросиликаты серии epidote характеризуются поглощением в диапазоне длин волн от 1545 до 1563 нм, которое также обусловлено содержанием $2\nu\text{OH}$. Эти особенности поглощения могут быть легко отделены от связанных с гидроксилем обертонов в других минералах и не перекрываются с атмосферными поглощениями в диапазоне длин волн 1400 нм, которые представляют проблему в данных оптического наблюдения. Использовали положение длины волны $2\nu\text{OH}$ для отслеживания вектора обмена AlFe в минералах серии epidote в контексте архейских месторождений золота в Восточном кратоне Йилгарн в Австралии, отделяя эпидот с более короткой длиной волны (богатый Fe) от клинозоизита с более длинной длиной волны (богатый Al). Следует отметить, что поглощения, связанные с гидроксилем, в последнем случае перекрываются с комбинациями фундаментальных колебаний растяжения, связанных с NH_4 , $1+3\text{N}_4$, которые встречаются, например, в содержащем аммоний полевоом шпате буддингтоните.

Гидроксिलированные сульфаты также демонстрируют несколько поглощений в диапазоне длин волн SWIR 1. Например, алуниит и ярозит характеризуются сильным поглощением при длине волны около 1470 нм, которое может быть отнесено к обертонам основной волны растяжения, связанной с ОН, или к комбинированной полосе основной волны растяжения, связанной с ОН, и первого обертона изгибной вибрации, связанной с H_2O ($2\delta\text{H}_2\text{O}$). В случае алуниита описано, что сдвиг характеристики поглощения 1470 нм в сторону более длинных волн коррелирует с увеличением вектора обмена NaK-1. Относительное количество Na и K в алуниитах коррелирует с температурой образования, а положение длины волны поглощения 1470 нм было использовано для определения направления к интрузивному центру порфировых Cu-Au месторождений. Сульфаты проявляют дополнительные характеристики поглощения с центром в 1750 нм, 1763 нм и 1849 нм, для которых расположение длин волн менее подвержено изменениям состава, но все же являются полезными индикаторами присутствия соответствующих видов сульфатов (табл. 1). В гиперспектральных данных керна другие поверхностные сульфаты, такие как эпсомит, мелантерит, госларит и копияпит, часто наблюдаются в зонах пиритного выветривания и на поверхностях окисленных образцов и кернов, особенно во влажных условиях.

На относительную интенсивность характеристик поглощения в области длин волн SWIR 1, которая связана с колебательными модами, может влиять присутствие переходных металлов, которые вызывают сильное электронное поглощение в диапазоне длин волн VNIR (например, трехвалентное железо в оксидах или карбонатах железа). Дополнительные электронные свойства могут быть результатом содержания REE, например, в фосфатах, карбонатах и силикатах.

2.2.2. Функциональные группы SWIR 2 (от 1850 до 2600 нм).

Двумя основными источниками связанных с минералами характеристик поглощения в области длин волн SWIR 2 (между 2000 и 2600 нм) являются: а) комбинации ($\nu+\delta\text{OH}$) связанных с гидроксилом фундаментальных колебаний растяжения (νOH) и изгиба (δOH), и б) комбинации (например, $2\nu_3+\nu_1 \text{CO}_3$) или обертонов (например, $3\nu_3\text{CO}_3$) (табл.а 2) фундаментальных колебаний растяжения, связанных с карбонатом. Несмотря на это, в SWIR 2 также могут встречаться комбинации и обертоны других функциональных групп инфракрасного излучения. Например, минералы, содержащие NH_4 , такие как буддингтонит, демонстрируют диагностический показатель поглощения в диапазоне от 2020 до 2120 нм (табл. 2). Соответствующие фундаментальные колебания локализованы в TIR (описаны в разделе о функциональных группах TIR). Установлено, что глубина поглощения 2120 нм линейно связана с концентрацией NH_4 в буддингтоните из Куприта, штат Невада,

подчеркивая потенциал количественной спектроскопии отражения после калибровки с результатами, полученными в результате геохимического анализа.

Табл. 2.

SWIR 2 - активные колебательные моды в породообразующих и изменяющихся минералах, их расположение по длине волны (в нм), а также названия сценариев для извлечения относительной интенсивности и положения по длине волны соответствующих характеристик поглощения.

Mineral Group	Mineral Species (Examples)	Assignment of Absorption	Lower Limit (nm)	Upper Limit (nm)	Literature	Intensity Script	Wavelength Script
talc	talc	$\nu + \delta M_3OH$	2080		[45]	2080D	-
NH ₄	alunite, montmorillonite, buddingtonite, white mica	$\nu_1 + \nu_4 NH_4$	2020 to 2120		[34]	-	-
di-oct. sheet silicate	kaolin group	$\nu + \delta M_2OH_o$	2159		[41]	2160D	-
di-oct. sheet silicate	pyrophyllite	$\nu + \delta M_n OH$	2166		[48]		
sulphate	alunite	$\nu + \delta M_n OH$	2172		[35]	-	
cyclosilicate	tourmaline	$\nu + \delta M_n OH$	2174		[49]		
di-oct. sheet silicate	kaolin group	$\nu + \delta M_2OH_i$	2209		[41]		
di-oct. sheet silicate	muscovite, phengite, paragonite	$\nu + \delta (M)2OH$	2185 ([VI]Al-rich)	2215 ([VI]Al-poor)	[3]	2200D	2200W
cyclosilicate	tourmaline	$\nu + \delta M_n OH$	2204		[49]		
sulphate	jarosite	$\nu + \delta M_n OH$	2212		[35]		
di-oct. sheet silicate	prehnite	$\nu + \delta M_n OH$	2235 ³ , 2280, 2333, 2358, 2384		[32]		
tri-oct. sheet silicate	clinochlore, chamosite, ripidolite	$\nu + \delta M_2OH$	2248 (Mg-rich)	2261 (Fe ²⁺ -rich)	[17,50]		
tri-oct. sheet silicate	biotite, annite, phlogopite (only when Al ^{VI} is present)	$\nu + \delta M_2OH$	2248 (Mg-rich)	2259 (Fe ²⁺ -rich)	[18,31, 50]	2250D	2250W
sorosilicate	epidote group	$\nu + \delta M_n OH$	2250		[32]		
cyclosilicate	tourmaline	$\nu + \delta M_n OH$	2256		[49]		
sulphate	jarosite	$\nu + \delta M_n OH$	2263		[35]		
hydroxide	gibbsite	$\nu + \delta M_n OH$	2268		[51]		
talc	talc	$\nu + \delta M_3OH$	2279		[45]		
tri-oct. sheet silicate	Fe-smectite	$\nu + \delta M_2OH$	2288	2317	[50]		
talc	talc	$\nu + \delta M_3OH$	2300		[45]	2290D	2290W
cyclosilicate	tourmaline	$\nu + \delta M_n OH$	2302		[49]		
Ca-amphibole	tremolite, actinolite	$\nu + \delta Mg_3OH$	2296 (Mg-rich)	2318 (Fe ²⁺ -rich)	[45]		
Ca-amphibole	tremolite, actinolite	$\nu + \delta Mg_3OH$	2318 (Mg-rich)	2338 (Fe ²⁺ -rich)	[45]		
carbonate	ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	$3n_3CO_3$	2300 (Mg-rich)	2340 (Ca only)	[19]	2320D	2320W
chlorite	clinochlore, chamosite, ripidolite	$\nu + \delta Mg_3OH$	2331 (Mg-rich)	2358 (Fe ²⁺ -rich)	[50]		
di-oct. sheet silicate	muscovite, phengite, paragonite	$\nu + \delta Mg_3OH$	2348 ([VI]Al-rich)	2366 ([VI]Al-poor)	[50]	2340D	2340W
tri-oct. sheet silicate	biotite, annite, phlogopite	$\nu + \delta M_2OH$	2320 (Mg-rich)	2350 (Fe ²⁺ -rich)	[18,31]		
sorosilicate	epidote group	$\nu + \delta M_2OH$	2340		[32]		
cyclosilicate	tourmaline	$\nu + \delta M_n OH$	2359 (ca. 5% to 11% MgO)	2375 (0% MgO)	[49]	-	-
tri-oct. sheet silicate	biotite, annite, phlogopite	$\nu + \delta M_2OH$	2377 (Mg-rich)	2390 (Fe ²⁺ -rich)	[18,31]		
talc	talc	$\nu + \delta Mg_3OH$	2380		[45]	2390D	2390W
Ca-amphibole	tremolite, actinolite	$\nu + \delta Mg_3OH$	2382 (Mg-rich)	2406 (Fe ²⁺ -rich)	[45]		
carbonate	ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	$2\nu_3 + \nu_1$	2505 (Mg-rich)	2541 (Ca only)	[19]	-	-

Ди- и триоктаэдрические слоистые силикаты представляют собой основную группу породообразующих минералов, которые демонстрируют диагностические характеристики

поглощения в SWIR 2. Слоистые силикаты можно разделить на пять основных групп в зависимости от их слоистой структуры:

- двухоктаэдрический филлосиликат 1: 1 (“фаза 7 Å”): например, каолинит;
- трехоктаэдрический филлосиликат 2: 1 (“фаза 9 Å”): например, тальк.;
- двухоктаэдрический филлосиликат 2:1 (“фаза 10 Å”): например, мусковит, фенгит, селадонит.;
- трехоктаэдрический филлосиликат 2:1 (“фаза 10 Å”): например, биотит;
- трехоктаэдрический филлосиликат 2:1:1 (“фаза 14 Å”): например, хлорит.

Результирующие пять различных типов слоев и многочисленные комбинации соответствующих типов в слоистых листовых силикатах могут приводить к большому разнообразию полос поглощения в SWIR 1 и 2. Здесь обсуждаются только комбинированные полосы, относящиеся к основным функциональным группам ди- и триоктаэдрических филлосиликатов в SWIR 2.

Минералы группы каолина, как основные представители диоктаэдрических “фаз 7 Å”, демонстрируют характерный дублет, состоящий из основного элемента, зафиксированного на длине волны около 2209 нм, связанного со вторичным элементом на длине волны около 2160 нм (табл. 2). Этот дублет можно разложить на четыре полосы поглощения, причем три коротковолновые полосы (2159 нм, 2169 нм, 2194 нм) связаны с растягивающими колебаниями внешних гидроксильных групп ($\nu + \delta\text{Al}_2\text{OH}_i$, т.е. гидроксильные группы связываются с тетраэдрическим слоем), а основная длинноволновая полоса (2209 нм) связана с растягивающими колебаниями внутренней гидроксильной группы ($\nu + \delta\text{Al}_2\text{OH}_o$). Изменения формы этого характерного дублета связаны с изменениями структуры и кристалличности минерала группы каолина. Каолин также может проявлять свойство поглощения от слабого до среднего при 2238 нм, связанное с $\nu + \delta(\text{AlFe}^{3+})_2\text{OH}$, где его интенсивность увеличивается с увеличением содержания трехвалентного железа. Другие комбинированные полосы в минералах группы каолина расположены на длине волны около 2330 и 2380 нм, перекрываясь с характеристиками поглощения карбонатов, амфиболов и талька.

Двуоктаэдрические слоистые силикаты 2:1 (“фаза 10 Å”) включают большую группу белых слюд (например, парагонит, мусковит, фенгит, селадонит), а также Al-содержащие смектиты (например, монтмориллонит). Доминирующая особенность поглощения этих листовых силикатов, содержащих AlOH, при длине волны около 2200 нм обусловлена $\nu + \delta\text{Al}_2\text{OH}$ (табл. 2). Октаэдрический Al может быть заменен на Fe^{2+} или Mg, и связанный с этим дисбаланс зарядов компенсируется заменой тетраэдрического Al на Si. Изменения в векторе обмена Чермака ($\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{VI}}_{-1}\text{S}$) отражаются в сдвигах в этой

характеристике поглощения, который смещается в сторону более длинных волн с увеличением замещения Al^{VI} двухвалентными катионами (рис.3).

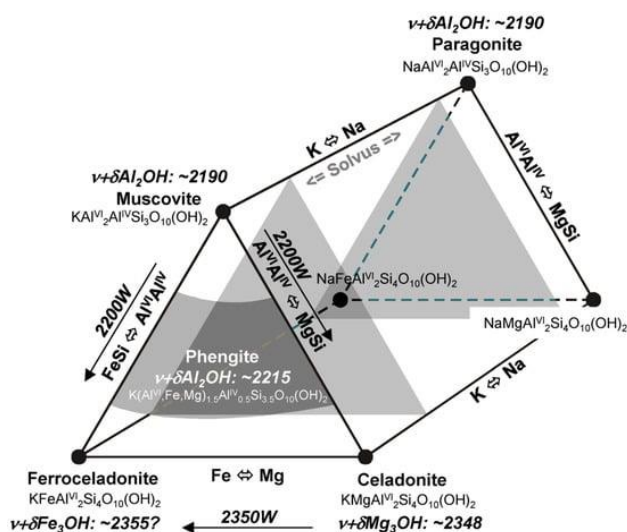


Рис. 3. Минеральное пространство слюдоподобных диоктаэдрических филлосиликатов 2:1 (“фазы 10 Å”).

Следует отметить, что межслойные катионы в слюде не оказывают влияния на расположение элементов комбинации. Следовательно, отделение Na-слюд (например, паргонита) от Na-пустых слюд (например, мусковита) с помощью спектров отражения SWIR 2 невозможно. Сметиты демонстрируют одинаковый сдвиг в основном поглощении при длине волны около 2200 нм, при этом бейделлит представляет собой богатые Al смектиты, а монтмориллонит - бедные Al смектиты. Однако смектиты и слюдоподобные минералы одного и того же октаэдрического состава демонстрируют разное расположение полос поглощения OH, расположенных на более коротких длинах волн (около 2200 нм) для смектитов и более длинных длинах волн (около 2220 нм) для иллита. В листовых силикатах, которые содержат значительное количество F, таких как лепидолит, характеристика поглощения 2200 нм смещается в сторону более длинных волн и уменьшается, поскольку OH заменяется на F. Второй диагностический признак поглощения белых слюд расположен на длине волны 2350 нм (рис. 3), который отсутствует у смектитов и, следовательно, может быть использован для дифференциации двух групп минералов. Эта особенность поглощения становится более заметной с увеличением содержания Fe^{2+} или Mg. Третья диагностическая особенность поглощения белой слюды проявляется вблизи 2450 нм, которую из-за низкого отношения сигнал/шум трудно идентифицировать в спектрах отражения, полученных с помощью доступных спектрометров VNIR-SWIR.

Расположение основных характеристик поглощения выделено курсивом. Серые треугольники обозначают приблизительные границы растворения между калийными и натровыми двухоктаэдрическими слюдами.

Двуоктаэдрические слоистые силикаты 2:1, такие как мусковит, в отличие от трехоктаэдрических филлосиликатов 2:1 (например, биотита), имеют свободный третий катионный участок. Как трехоктаэдрические слоистые силикаты 2:1 (“фаза 10 Å”), так и трехоктаэдрические слоистые силикаты 2:1:1 (“фаза 14 Å”), такие как хлориты, демонстрируют характерные особенности поглощения при длине волны около 2250 нм и 2340 нм (табл. 2). В хлоритах $+δ(Mg, Fe^{2+}) 2OH$ (колебания, связанные с межслоем $OH =$ бруситовый слой) смещается примерно с 2248 нм до 2261 нм от клинохлора к концевому элементу шамозита соответственно. Кроме того, $v+δ(Mg, Fe^{2+})_3O$ (внутренний слой 2:1 слоем талька) около 2350 нм может меняться в зависимости от $MgFe_{-1}$. На практике наблюдается, что сдвиги в диапазоне длин волн 2248-2261 нм (слой брусита) больше и менее конфликтуют с другими минералами, чем в слое талька $+/- 2350$ - нм.

Тальк относится к группе трехоктаэдрических слоистых силикатов 2:1 (“фаза 9 Å”). Общий состав талька может быть выражен как $Si_4O_{10}M_3(OH)_2$ с заполнением М-участков только Mg в чувствительном конечном элементе талька и заменой Mg на Fe^{2+} в миннесотите. В чистом тальке в области длин волн 2320 нм можно наблюдать характерный дублет (табл. 2), который включает комбинацию растяжения в MIR при 2720 нм с основами изгиба в TIR при 15 384 нм и 14 492 нм соответственно. Две результирующие полосы поглощения расположены при 2300 и 2279 нм соответственно, перекрываясь с богатыми Mg концевыми элементами серии актинолита и роговой обманки из-за их структурного сходства. Кроме того, третья основная полоса поглощения талька, расположенная на длине волны около 2380 нм ($v+δ(M)_3OH$), перекрывается с амфиболами, богатыми Mg, такими как тремолит. Для отделения талька от этих амфиболов можно использовать характеристику слабого тройного поглощения (при 2077 нм, 2127 нм и 2172 нм), характерную для талька.

Основные характеристики вихревого поглощения амфиболов проявляются в областях длин волн 2320 и 2380 нм, перекрываясь с ди- и триоктаэдрическими филлосиликатами, содержащими Fe^{3+} , а также тальком и каолинитом (табл. 2). Общая формула кальциевого амфибола - $A (M4)_2(M1)_2(M3)_1(M2)_2(T1)_4(T2)_4O_{22}(OH)_2$, причем основные катионы, занимающие соответствующие участки, следующие: A = Na, K; M4 = Ca, Mn, Li; M1 = Mg, Fe^{2+} ; M2 = Fe^{3+} , Al, Ti; M3 = Mg, Fe^{2+} ; T1 и T2 = Si, Al, Ti (степень окисления указана только для железа для наглядности). В кальциевых амфиболах серии актинолита и роговой обманки основную характеристику поглощения при длине волны 2320 нм можно разложить на восемь полос поглощения, которые обусловлены комбинациями основных характеристик гидроксильного растяжения в диапазоне от 2723 нм (vMg_3OH) до 2759 нм (vFe^{2+}_3OH), с двумя основными колебаниями изгиба, расположенными на длине волны 14 492 нм (690 см^{-1}). и 15 384 нм (650 см^{-1}). Дублет около 2320 нм можно наблюдать в богатых

Mg конечных элементах серии актинолита (т.е. тремолите), тогда как актинолит с промежуточным Mg # ($Mg/(Mg + Fe)$) демонстрирует широкую особенность в том же диапазоне длин волн. Вторая основная особенность поглощения амфиболов в SWIR 2 расположена на длине волны около 2380 нм, что, возможно, связано с сочетанием основных принципов растяжения гидроксила с изгибной вибрацией на длине волны 19 047 нм (525 см^{-1}). Расположение этих двух основных характеристик поглощения в основном связано с относительным содержанием Mg и Fe^{2+} , занимающих участки M1 и M3, поскольку это единственные катионные участки, связанные с OH-группой, ответственной за соответствующие полосы поглощения. Участки M2 и M4, а также 12-кратная координата A не влияют на местоположение основного элемента поглощения, который можно измерить с помощью полевых спектрометров гиперспектрального отражения или спектрометров керна скважин. Следовательно, нельзя ожидать заметных различий между сериями актинолита и роговой обманки. Только # Mg (или замена Mg или Fe^{2+} другими катионами на участках M1 и M3) приводит к четкому сдвигу или иной форме основных характеристик поглощения амфиболов в диапазоне длин волн от 2280 до 2420 нм. Предварительные исследования каммингтонита и рибекита предполагают возможность отделения рядов актинолита и роговой обманки от амфиболов Fe-Mn-Mg и щелочных амфиболов соответственно.

Сильные характеристики поглощения гидроксильированных соросиликатов группы эпидота в SWIR 2 расположены на длине волны около 2250 нм и 2340 нм соответственно (табл. 2). Как и для всех гидроксильированных минеральных групп, особенности поглощения эпидота в SWIR 2 представляют собой комбинацию фундаментальных колебаний растяжения и изгиба, локализованных в TIR. Важно отметить, что обе характеристики поглощения SWIR 2 значительно перекрываются с часто встречающимися минеральными группами, такими как хлорит и биотит. Однако у эпидота относительная интенсивность поглощения в диапазоне 2350 нм намного выше, чем относительная интенсивность поглощения в области длин волн 2250 нм, по сравнению с хлоритом. Кроме того, расположение элемента поглощения в области длин волн 2250 нм имеет значительно большую длину волны по сравнению с “хлоритом с самой длинной длиной волны” (т. е. 2267 нм у эпидота по сравнению с 2263 нм у хлорита). Более длинноволновое расположение обусловлено тем фактом, что в эпидоте Al и Fe^{3+} связаны с OH, тогда как в хлорите Mg и Fe^{2+} являются основными катионами, связанными с OH.

Гидроксильированные циклосиликаты серии турмалин демонстрируют наибольшее поглощение при длине волны около 2174 нм, 2204 нм, 2256 нм, 2302 нм и 2390 нм (табл. 2). Из-за больших вариаций состава группы турмалинов относительная интенсивность и

расположение длины волны этих поглощений могут значительно отличаться у разных видов минералов турмалина. Сообщалось о четкой корреляции между характеристикой поглощения при 2359 нм, которая сместилась к 2375 нм по мере снижения мас.% MgO с 11% до 0%. Важно отметить, что этот сдвиг длины волны может быть обнаружен на гиперспектральных снимках дистанционного зондирования и использоваться для поисков месторождений руд цветных и благородных металлов.

Другая крупная группа минералов, которая содержит гидроксильные группы и впоследствии проявляет основные характеристики поглощения в SWIR 2, включает гидроксилсодержащие сульфаты. Алуниит характеризуется широким спектром поглощения при длине волны около 2160 нм который перекрывается с поглощением, возникающим у каолина и пиррофиллита. Ярозит демонстрирует сильные комбинированные полосы, связанные с гидроксилем, при ~ 2212 нм и 2263 нм, которые перекрываются с характеристиками поглощения диоктаэдрических и триоктаэдрических слоистых силикатов, соответственно. Гипс демонстрирует сильные характеристики поглощения при длине волны около 2170 нм, 2220 нм, 2280 нм и 2430 нм. В переходной зоне между диапазонами длин волн SWIR 2 и MIR сульфаты проявляют обертоны, связанные со средним и сильным S-O (например, ярозит: 2503 нм, 2606 нм, 2623 нм; алуниит: 2517 нм).

Карбонаты демонстрируют несколько диагностических характеристик поглощения в SWIR 2, которые все показывают изменения в местоположении и форме, в основном в зависимости от количества Mg, Fe и Mn, заменяющих Ca. Состав основных карбонатных минералов показан на рисунке 4.

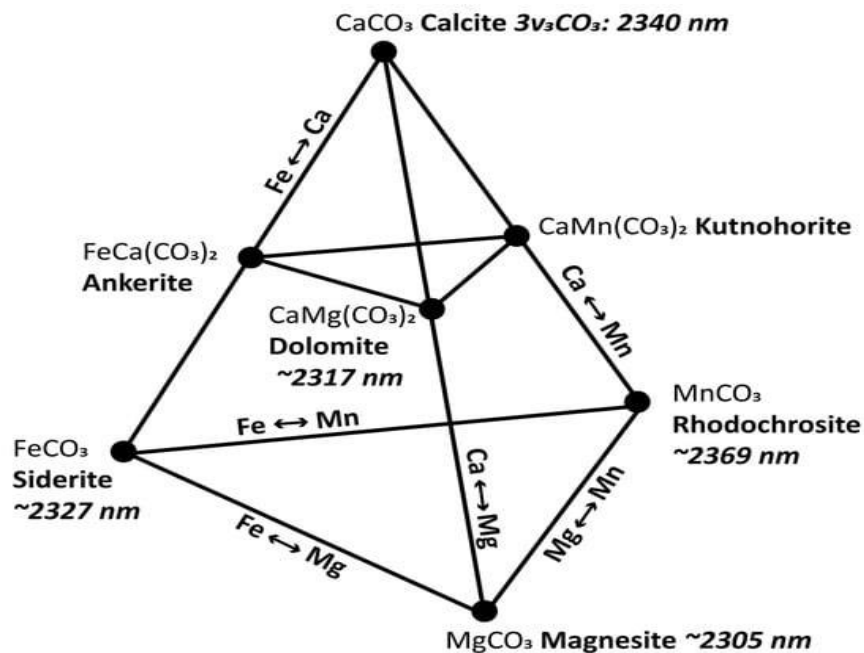


Рис. 4. Состав основных карбонатов, векторы обмена, относящиеся к конечным элементам этих минералов

Основной диагностический признак поглощения в диапазоне длин волн SWIR 2, доступный с помощью полевых спектрометров ($3\nu_3\text{CO}_3$) расположен между 2300 и 2340 нм и демонстрирует характерную левостороннюю асимметрию (рис. 1). Эта асимметрия указывает на вторичную, менее интенсивную полосу поглощения, расположенную на коротковолновом участке того же объекта, вероятно, с центром в области длин волн 2230-2275 нм. С увеличением количества Mg и Fe $3\nu_3\text{CO}_3$ смещается в сторону более коротких длин волн (рис. 4). Свойство $3\nu_3\text{CO}_3$ и вторичное связанное с ним свойство могут быть имитированы, например, минеральной смесью, включающей материалы, содержащие $+\delta[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]/[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}]2\text{OH}$ (например, ди- и триоктаэдрические филлосиликаты) и $+\delta [\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}]$ и др. г., амфиболы). Второй, не менее диагностический признак поглощения карбонатов расположен за пределами диапазона длин волн SWIR 2, доступного с помощью полевых спектрометров, но может быть обнаружен с помощью лабораторных и ручных FTIR-спектрометров. Это связанное с карбонатом поглощение может быть отнесено к $2\nu_{3+1}\text{CO}_3$ и смещается с 2541 нм в кальците до 2505 нм в карбонатах, богатых Mg, синхронно с $3\nu_3\text{CO}_3$. Еще два диагностических признака поглощения в кальците расположены на расстоянии около 1990 нм (средняя интенсивность) и 1870 нм (слабая интенсивность) соответственно. Эти две характеристики поглощения всегда проявляются в карбонатах в виде пар и, хотя их интенсивность уменьшается с увеличением содержания Mg или Fe, они также демонстрируют сдвиг в сторону более коротких длин волн с увеличением замены Ca на Mg и Fe. Из-за их перекрытия с основной характеристикой OH/H₂O на длине волны около 1900 нм эти характеристики могут быть стерты, но оказываются очень полезными, когда истинная природа левосторонней характеристики поглощения в области 2340 нм вызывает сомнения.

2.2.3. Функциональные группы MIR (от 2600 до 5500 нм).

Диапазон длин волн MIR включает фундаментальные колебания растяжения связей O-H (νOH), которые встречаются в гидроксированных минеральных группах, таких как ди- и триоктаэдрические слоистые силикаты (например, слюды, смектиты, каолиновая группа, хлорит), амфиболы, турмалины и оксиды/гидроксиды металлов (например, гиббсит, гетит). Возможны многочисленные полосы поглощения между 2667 и 5000 нм, хотя в большинстве природных образцов νOH находится между 2675 и 2890 нм (табл. 3).

MIR-активные колебательные моды в породообразующих и изменяющихся минералах, их расположение по длине волны (в нм), а также названия сценариев для извлечения относительной интенсивности и положения по длине волны соответствующих характеристик поглощения.

Mineral Group	Mineral Species (Examples)	Assignment of Absorption	Lower Limit (nm)	Upper Limit (nm)	Literature	Intensity Script	Wavelength Script
all hydroxylated minerals		νOH	2667	5000	[23,65]	-	-
di-oct. sheet silicate	kaolin group	νOH	2705, 2725, 2738, 2761		[41]		
di-oct. sheet silicate	white mica	νOH	2677, 2762, 2775, 2799, 2807		[58]		
tri-oct. sheet silicate	dark mica	νOH	2668, 2677, 2680		[68]		
di-/tri-oct. sheet silicate	white and dark micas	νOH	2810 (Mg-rich)	2853 (Fe ²⁺ -rich)	[69,70]	2830D	2830W
double chain silicate	amphibole	νOH	2723 (Mg-rich)	2759 (Fe ²⁺ -rich)	[67,71]		
cyclosilicate	tourmaline	νOH	2675 to 2890		[49,72]		
iron oxides	goethite	$\nu\text{H-O-H}$	2899	2903	[66]	-	-
di-oct. sheet silicate	Al-smectites	$\nu\text{H-O-H}$	2946 (Mg-rich)	2987 (K-rich)	[73]	-	-
all H ₂ O-bearing minerals		$\nu\text{H-O-H}$		3000	[74]	3000D	-
iron oxides		νOH	3113	3131	[66]	-	-
cyclosilicate	tourmaline	$2\nu\text{BO}_3$		3704	unpublished	-	-
cyclosilicate	tourmaline	$2\nu\text{BO}_3$		3811	unpublished	3800D	3800W
carbonate	carbonate	$2\nu\text{CO}_3, \nu + \nu\text{CO}_3$	3930	4150	unpublished	4000D	4000W
tectosilicate	quartz	$2\nu\text{SiO}$		4470	unpublished (inferred from [75])	4470D	-
tectosilicate	quartz	$2\nu\text{SiO}$		4670	unpublished (inferred from [75])	-	-
phosphate		$2\nu_3(\text{PO}_4)$		4805	unpublished	-	-
tectosilicate	quartz	$2\nu\text{SiO}$		4920	unpublished	-	-
sulphate	jarosite	$2\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}, 2\delta(\text{OH})$		4960	[35]	4500D	4500W
sulphate	jarosite	$2\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}, 2\delta(\text{OH})$		5099	[35]	-	-
tectosilicate	quartz	$2\nu\text{SiO}$		5330	unpublished	5330D	-
di-oct. sheet silicate	kaolin group	$2\nu\text{SiO}$		5480	unpublished	5480D	-

Заметным исключением являются гидроксилсодержащие оксиды железа, которые поглощают от 3113 до 3131 нм. Количество и положение по длине волны связанных с гидроксилком основ растяжения зависят от длины связи и водородной связи, возникающей в соответствующей ОН-группе, которая, в свою очередь, контролируется ее расположением в кристаллической структуре и соответствующим катионным окружением гидроксильной группы. Например, минералы группы каолина демонстрируют четыре среды растяжения, связанные с гидроксилком, три из которых относятся к внешней ОН-группе ($\nu+\delta\text{OH}_o$ на рис. 5), а один - к внутренней ОН-группе ($\nu+\delta\text{OH}_i$ на рис. 5).

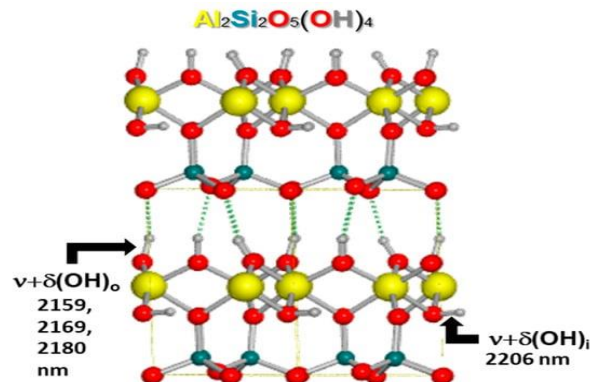


Рис. 5. Кристаллическая структура каолинита и распределение зон ОН

В случае амфиболов серии актинолита можно наблюдать четыре основные полосы поглощения. Положение этих полос поглощения по длине волны в основном контролируется $Mg/(Mg+Fe)$. Все три катионных центра, связанных с гидроксильной группой, образующей самую коротковолновую полосу поглощения (2723 нм), заняты Mg. Для трех других полос поглощения при 2733 нм, 2744 нм и 2759 нм катионные центры $MgMgFe$, $MgFeFe$ и $FeFeFe$, соответственно.

Растягивающие колебания молекул воды ($\nu H-OH$) в диапазоне ОН обеспечивают сравнительно широкие характеристики поглощения (т. е. характеризуются большим FWHM), которые расположены между 2732 и 3571 нм. Широкое поглощение, связанное с водой, обычно является самой сильной характеристикой поглощения в MIR и часто значительно перекрывается с другими гидроксильными группами (νOH ; табл. 3). Следовательно, высокое содержание молекулярной воды окажет существенное влияние на способность устранять другие связанные с гидроксидом колебания растяжения, характерные для широкого спектра минералов. Al-сметиты, такие как монтмориллонит, могут включать различные межслоевые катионы, влияющие на положение $\nu H-OH$. С увеличением поляризационной мощности (заряда/радиуса) межслойного катиона (т.е. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) длина волны $\nu H-OH$ увеличивается с 2946 нм до 2987 нм.

Боросиликаты, такие как турмалин, демонстрируют поглощение при длине волны около 3704 нм и 3811 нм (табл. 3; рис. 6), которые еще не были подробно описаны в литературе и предварительно отнесены к обертонам фундаментальных колебаний растяжения В-О (νBO_3). Это дополнение к хорошо известным основам растяжения турмалина, связанным с гидроксидом, в диапазоне длин волн от 2675 до 2890 нм.

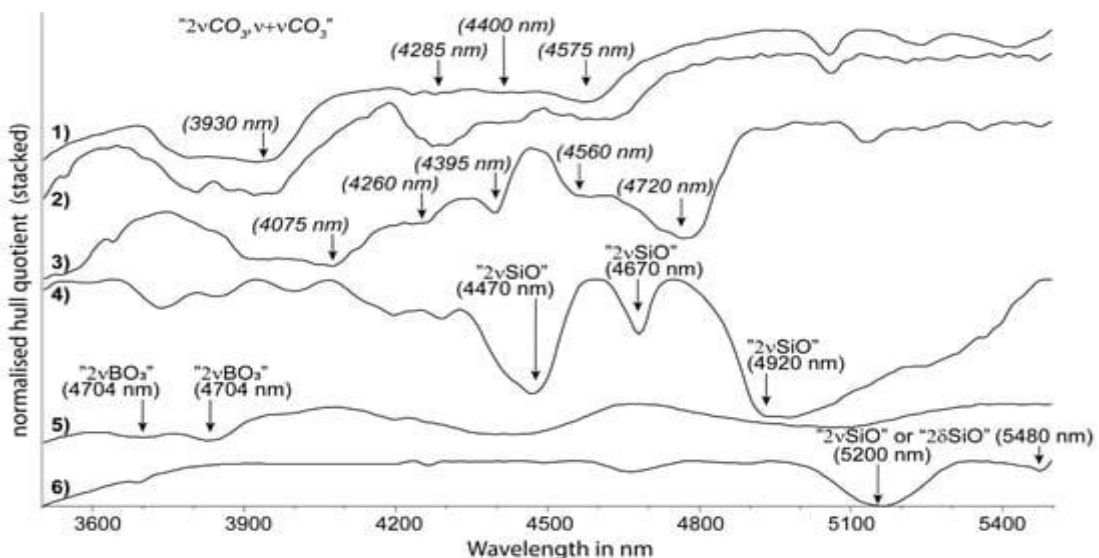


Рис. 6. Спектры отражения (сверху вниз) магнетита (1), доломита (2), уизерита (3), кварца (4), турмалина (5) и каолинита (6). Выделены диагностические характеристики поглощения и предварительные назначения полос (курсивом выделены полосы карбонатов).

Карбонаты - это еще одна группа минералов, которые имеют полосы поглощения в области MIR, которые не обязательно относятся к функциональной группе ОН. Когда карбонаты встречаются в смесях с ди-/триоктаэдрическими слоистыми силикатами и т.д., Их распознавание и информация о составе в области длин волн SWIR 2 могут быть легко скомпromетированы. Однако важно отметить, что в MIR это происходит в меньшей степени. В спектрах отражения MIR карбонатов, таких как анкерит, кальцит, доломит, магнезит, сидерит и уизерит, можно наблюдать несколько отчетливых особенностей поглощения в диапазоне длин волн от 3300 до 4800 нм (рис. 1). Характеристики поглощения, связанные с карбонатом, предварительно отнесены к первому обертону ($2\nu\text{CO}_3$) или комбинациям ($\nu+\nu\text{CO}_3$) различных основ растяжения, связанных с CO_3 . Положение основного обертона на длине волны около 3960 нм коррелирует с изменениями состава карбонатов (рис. 6). Еще одним преимуществом этой области MIR для обнаружения карбонатов является то, что она менее чувствительна к эффектам очень мелкого размера зерен (прилипающие мелкие частицы и т.д.), которые могут искажать карбонатные пики в TIR.

Спектры отражения в диапазоне от 4000 до 6000 нм расположены на переходе от диапазона длин волн, в котором преобладает объемное рассеяние, к диапазону длин волн, в котором преобладает поверхностное рассеяние, и на них сильно влияют изменения размера зерен. В этом диапазоне длин волн можно ожидать обертонов и комбинаций полос основного поглощения, расположенных в TIR. Положение длин волн MIR для диагностических характеристик поглощения монтмориллонита (~ 5100 нм, ~ 5400 нм), иллита (~ 4670 нм, 5560 нм) и каолинита (~ 5200 нм, ~ 5500 нм). Описаны сильные характеристики поглощения в сульфатах (например, ярозите) при длине волны около 4960 и 5099 нм, которые приписываются $2\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}$ и $2\delta(\text{OH})$.

Сообщалось о четырех особенностях поглощения в диапазоне длин волн от 4000 до 6000 нм спектров пропускания в качестве "связей Si-O". На основе сравнения с фундаментальными колебаниями растяжения Si-O ($\nu\text{Si-O}$), поглощения при 4470 нм, 4670 нм и 4920 нм (рис. 6) отнесены к первым обертонам ($2\nu\text{SiO}$) полос основного кварцевого остаточного излучения в TIR. Минералы группы каолина демонстрируют три сильных поглощения при 5200 нм, 5480 нм и 6100 нм (рис. 6), которые могут представлять, подобно кварцу, первые обертоны фундаментальных колебаний растяжения Si-O или первые обертоны связанных с гидроксильной группой изгиба (δOH) - сильное поглощение с центром около 6100 нм перекрывающимся колебаниям структурных гидроксильных групп и молекул воды. Карбонаты демонстрируют несколько поглощений в одном и том же диапазоне длин волн, которые демонстрируют значительные сдвиги длины волны в

зависимости от состава карбоната, например, основное поглощение при длине волны около 4560 нм в магнезите смещается до 4720 нм в уизерите (рис. 6). Фосфаты характеризуются поглощением при 4805 нм и 4995 нм, которым предварительно присвоено значение $2\nu_3\text{PO}_4$.

2.2.4. Функциональные группы TIR (от 5500 до 15000 нм).

Диапазон длин волн TIR от 5500 до 15000 нм включает самый большой диапазон активных функциональных групп инфракрасного излучения. В отличие от областей длин волн SWIR и MIR, в которых преобладает объемная составляющая отражения (R_V), зеркальное отражение (R_S) является доминирующим типом отражения, возникающим в значительной части диапазона длин волн TIR. В этом разделе кратко излагаются связанные с Si-O режимы колебаний обычных минералов, за которыми следует описание других важных TIR-активных анионов (например, BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) и колебаний, связанных с гидроксилем. Кроме того, обсуждаются другие особенности, которые напрямую не обусловлены колебательными режимами минералов, но очевидны в спектрах отражения TIR. Влияние размера зерен и пористости на спектры отражения также обсуждается ниже.

Фундаментальные колебания при растяжении силикатов (νSiO) вызывают наиболее интенсивные особенности, которые можно наблюдать в области длин волн TIR в спектрах отражения (табл. 4).

Табл. 4.

TIR-активные колебательные моды в породообразующих и изменяющихся минералах, их расположение по длине волны (в нм), а также названия сценариев для извлечения относительной интенсивности и положения по длине волны соответствующих характеристик поглощения.

Mineral Group	Mineral Species (Examples)	Assignment of Absorption	Lower Limit (nm)	Upper Limit (nm)	Literature	Intensity Script	Wavelength Script
carbonate	ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	ν_3 asymmetric stretch CO_3	6405R to 6598R		[76,85]	6500P	-
NH_4 (multiple minerals)		NH bending	6993* to 7400*		[86]	-	-
cyclosilicate	tourmaline (schorl)	$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	7391*		[87]	7400P	-
cyclosilicate	tourmaline (schorl)	$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	7968* (7880 to 7995)		[87]	-	-
sulphate	alunite, jarosite	$\nu_3\text{SO}_4$	7899E, 8197E		[88]	-	-
sulphate	jarosite, barite, alunite, anhydrite	$\nu_3\text{SO}_4$	all*: 8439, 8480 to 8540, 8576, 8650		[35,88,89]	-	-
sulphate	anhydrite, barite, alunite, jarosite	$\nu_3\text{SO}_4$	all*: 8920, 8930 to 8980, 8969, 8993		[88,89]	-	-
tectosilicate	quartz	νSiO	8496R (8598*)		[80,85]	R8250/R7400	-
tectosilicate	quartz	νSiO	9074R (9328*)		[80,85]	-	-
tectosilicate	quartz	"quartz RSC feature"	8625R		[85]	8625D	-
tectosilicate	K-feldspar (orthoclase)	νSiO	8739R		[90]	-	-
single chain silicate	pyroxene (diopside)	νSiO	8960 to 9100		[91,92]	9000P	9000PW
phosphate	apatite	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$	9050R (9160*)		[93-95]		-

phosphate	apatite	"apatite RSC feature"	9210R	unpublished		
phosphate	apatite	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$	9550R (9620*)	[93–95]	9200D	-
tri-oct. sheet silicate	talc	νSiO	9280R	[8,93]		
tri-oct. sheet silicate	talc	"talc RSC feature"	9470R	unpublished	9470D	-
tri-oct. sheet silicate	talc	νSiO	9680R	[8,93]		
di-oct. sheet silicate	muscovite	νSiO	9130R	[31]	-	-
tri-oct. sheet silicate	biotite, phlogopite	νSiO	9200R	[31]	-	-
tri-oct. sheet silicate	ripidolite (clinocllore)	νSiO	9217* to 9225*	[96]	-	-
single chain silicate	pyroxene (diopside)	νSiO	9290 to 9390	[92]	minor	minor
nesosilicates	olivine (Fo#91 to Fo#0)	νSiO	9337 to 9852	[97]	tbd	tbd
sulphate	jarosite, barite	$\nu_3\text{SO}_4$	all*: 9217, 9230 to 9260	[35,89]	-	-
sulphate	alunite, jarosite, barite	$\nu_1\text{SO}_4$	all*: 9737, 9940, 10150 to 10180	[88,89]	-	-
di-oct. sheet silicate	muscovite	νSiO	9600R	[31]		
di-oct. sheet silicate	montmorillonite (+- mica)	νSiO	9600* to 9710*	[98]	-	-
tri-oct. sheet silicate	biotite, phlogopite	νSiO	9780R to 9800R	[31]		
di-oct. sheet silicate	kaolinite	νSiO	9074*, 9681*, 9891*	[98]		
tectosilicate	K-feldspar (orthoclase)	νSiO	9558R	[90]		
tectosilicate	plagioclase feldspars	νSiO	9660R	[85]	9660P	9660P/9920P
tectosilicate	plagioclase feldspars	νSiO	9920R	[85]	9920P	
nesosilicates	vesuvianite	νSiO in Si_2O_7 group	9900R	[91,99]	9900P	-
nesosilicates	olivine (Fo#91 to Fo#0)	νSiO	10,121R to 10,537R	[97]	minor	minor
nesosilicates	olivine (Fo#91 to Fo#0)	$n\text{SiO}$	10,515R to 11,099R	[97]	tbd	tbd
di-oct. sheet silicate	kaolin group	δOH	10,661*	[98]	-	-
single chain silicate	pyroxene (diopside)	νSiO	10,850R	[92]	minor	minor
di-oct. sheet silicate	kaolin group	δOH	10,929*	[98]	-	-
nesosilicates	grandite series	$\nu\text{Si-O}$ in SiO_4 group ("B")	10,953R to 11,368R	[91,100]	11,100P	11,100PW
carbonate	ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	ν_2 out-of-plane bend CO_3	11,058R to 11,372R	[76,85]	-	11,300PW
nesosilicates	grandite series	grandite feature "T"	11,250R to 11,600R	[91]	11,300D	11,300DW
single chain silicate	pyroxene (enstatite)	νSiO	11,470R to 11,570R	[92]	-	11,500PW
carbonate	ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	ν_4 in-plane bend CO_3 (trough!)	13,200R to 14,000R	[76]	-	14,000DW
sulphate	anhydrite	$\nu_4\text{SO}_4$	14,780*	[89]	-	-

Самая сильная группа пиков отражения (также называемая полосами остаточного излучения, может создавать относительно "простую" M-образную сигнатуру в спектрах отражения менее сложных с физико-химической точки зрения силикатов, таких как кварц. Эти первичные полосы остаточного излучения кварца расположены при 8150 нм, 8600 нм и 9330 нм (рис. 7). Соответствующая группа менее интенсивных фундаментальных колебаний растяжения (т.е. вторичных полос остаточного излучения) кварца расположена на длине волны около 12 550 нм (рис. 7).

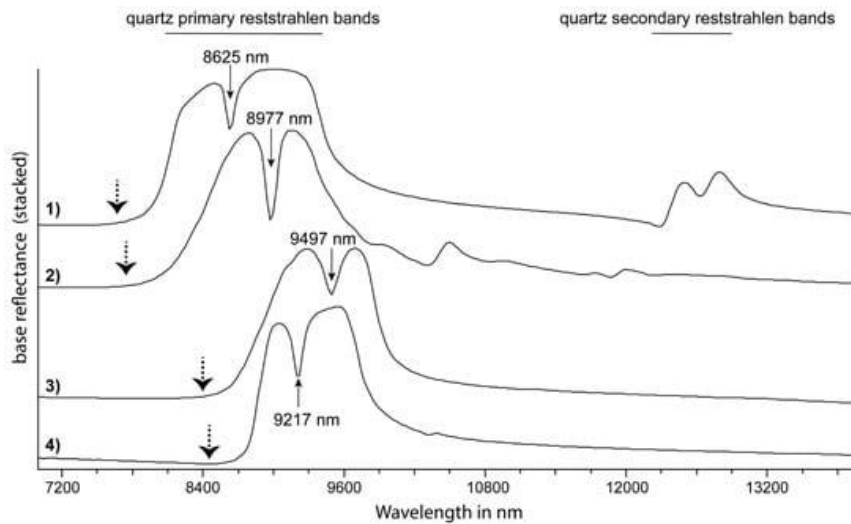


Рис. 7. Спектры отражения TIR (сверху вниз) кварца (1), пирофиллита (2), талька (3) и апатита (4). Выделены положения длин волн соответствующих характеристик резонансной силы контраста (RSC) в нм, а также диапазон длин волн первичной и вторичной полос остаточного излучения кварца (последние обозначены горизонтальными линиями в верхней части рисунка). Положение минимума Кристиансена по длине волны в каждом из спектров отражения указано пунктирной стрелкой.

Однако силикаты, такие как полевые шпаты, включают широкий диапазон возможных химических составов (например, К в сравнении с Na в сравнении с Ca; структурных вариаций (моноклинных в сравнении с триклинными) или полиморфов (например, полевые шпаты с “высоким” структурным состоянием и неупорядоченным распределением Al: Si по сравнению с полевыми шпатами с “низким” структурным состоянием и упорядоченным распределением Al: Si). Эти силикаты демонстрируют широкий диапазон “форм” спектральных характеристик коэффициента отражения, характеризующихся различной относительной интенсивностью пиков коэффициента отражения. По мере уменьшения отношения Si к O (например, от кварца к полевым шпатам, к листовым силикатам, к цепочечным силикатам, к ортосиликатам) положение длины волны полосы остаточного излучения смещается в сторону более длинных волн. Это систематическое изменение привело к разработке кислотно-основного индекса, который часто используется для картирования различных типов горных пород в планетарной спектроскопии и спектров отражения керна скважины.

Минералы серии турмалин (например, эльбаит, дравит, шорл) содержат дополнительные диагностические признаки в диапазоне длин волн от 7300 до 8000 нм, которые связаны с вибрацией растяжения бората (ν_{BO}) и расположены между основными полосами остаточного излучения карбонатов и кварца на расстоянии около 6500 нм и 8250 нм соответственно. Пик, вызванный связью B-O, наблюдается в диапазоне, лишенном каких-либо других существенных характеристик поглощения породообразующих или изменяющихся минералов, что делает его идеальным для обнаружения турмалина. Особенности на длинах волн около 7391 нм и 7968 нм в schorl связаны с фундаментальной

асимметрией растяжения В-О ($\nu_{\text{кар}}\text{ВО}_3$). Основная особенность на длине волны ~ 7968 нм демонстрирует значительный сдвиг длины волны в диапазоне видов турмалина, отобранных из разных мест (тип шорла 1:7968 нм; тип шорла 2:8097 нм; рубеллит:7782 нм; дравит:7622 нм; тип эльбаита 1:7874 нм; тип эльбаита 2:7692 нм).

Карбонатные минералы показывают высокий уровень на отметке 6500 нм, 11,300 нм до 14000 нм (табл. 1), которые могут быть отнесены к ν_2 из плоскости изгиба, ν_3 ν асимметричный стрейч и 4 в плоскости изгиба из 3 аниона. Положение длины волны каждой из этих характеристик поглощения зависит от катиона, связанного с анионом CO_3 . Использовали положение элемента по длине волны около 11 300 нм и впадину на более коротковолновой стороне элемента длиной 14 000 нм для определения химического состава карбонатов в гиперспектральных спектрах отражения керна.

Сульфатные анионы создают особый набор характеристик в TIR, которые могут быть отнесены $\nu_3\text{SO}_4, \nu_4\text{SO}_4$ и $\nu_1\text{SO}_4$. Три или более свойств основных сульфатов, включая алунит, ангидрит, барит, гипс и ярозит, относятся к $\nu_3\text{SO}_4$, большинство из которых расположены между 8400 и 9000 нм (табл. 4). Колебательный режим $\nu_1\text{SO}_4$ этих минералов расположен между 9700 и 10200 нм. Ангидрит проявляет характерную особенность при 14 780 нм ($\nu_4\text{SO}_4$.)] Описан значительный сдвиг длины волны в некоторых элементах $\nu_3\text{SO}_4$ между натриевым и калиевым алунитом или натриевым и калиевым ярозитом (до 140 нм и до 76 нм соответственно). Следует отметить, что в то время как алунит, ярозит и гипс могут быть распознаны в областях SWIR 1 и SWIR 2, только область TIR позволяет распознавать ангидрит и барит.

Апатит, наиболее часто встречающийся фосфат, характеризуется основными особенностями при 9160 нм и 9620 нм, которые обусловлены асимметричным растяжением PO_4 ($\nu_{\text{кар}}\text{PO}_4$ табл. 1). Анион PO_4^{3-} легко замещается AsO_4^{3-} и VO_4^{3-} .

Связанные с гидроксилом фундаментальные изгибные колебания (δOH), которые присутствуют во всех гидроксированных минералах, могут возникать в большом диапазоне длин волн от 8000 до 20 000 нм и по этой причине не включены в таблицу 4. Часто распределение полос в основах гидроксильного изгиба обсуждается в литературе противоречиво, в основном из-за совпадений с валентными колебаниями Si-O (например, для соросиликатов).

В дополнение к диагностическим характеристикам поглощения различных групп минералов, рассмотренных выше, другие “характеристики” могут быть использованы для определения минералов по спектрам отражения TIR. Одной из них является частота Кристиансена, которая была определена как “частота максимального пропускания в воздухе порошковой пленки заданной толщины и распределения частиц по размерам” и

соответствует в спектрах отражения TIR минимуму коэффициента отражения на коротковолновой стороне первичных пиков (рис. 7). В зависимости от типа силиката и положения длины волны соответствующих первичных полос остаточного излучения частотные сдвиги Кристиансена можно использовать так же, как ранее описанный кислотно–матовый индекс для идентификации различных типов магматических пород и минеральных групп и даже для оценки мас. % SiO₂.

В случае мелкозернистых образцов возникает широкий пик прозрачности, и положение длины волны смещается с изменением минерального состава. Пик прозрачности спектров отражения, полученных от мелкозернистого кварца, расположен на расстоянии около 11 000 нм.

Выбранные анизотропные минералы, такие как кварц, тальк и апатит, демонстрируют дополнительную характерную особенность в спектрах отражения, которая разделяет первичные полосы остаточного излучения на две области, создавая “М-образную” спектральную сигнатуру. В спектрах пропускания кварца этот минимум объяснили непосредственной близостью “резкого слабого резонанса ... к сильному резонансу на большей длине волны, так что он попадает в полосу с высокой отражательной способностью последнего”. В случае кварца полоса поглощения слабого резонанса расположена на длине волны 8598 нм (резонансная сила $4\pi\rho = 0,01$, при $\rho =$ мощности генератора), а полоса поглощения сильного резонанса расположена на длине волны 9328 нм (резонансная сила $4\pi\rho = 0,67$) (рис. 7). В спектрах отражения зерна использовали глубину этого элемента относительно высоты соседних элементов (т. е. первичных полос остаточного излучения) для определения относительного содержания кварца. Аналогичная особенность может наблюдаться и в других анизотропных минералах (рис. 7) и в этом исследовании обозначена как контраст резонансной силы (RSC).

2.3. Извлечение признаков.

Относительная интенсивность, расположение длины волны, FWHM и асимметрия характеристик поглощения являются полезными параметрами, которые могут быть извлечены из гиперспектральных спектров отражения, и они традиционно использовались для оценки относительного содержания минералов, отслеживания химического состава минералов и определения кристалличности. Низкое спектральное разрешение большинства доступных полевых приборов для исследования зерна и приборов дистанционного зондирования (по сравнению с лабораторными ИК-спектрометрами) позволяет в большинстве случаев визуализировать только особенности поглощения, которые могут включать несколько полос. Например, особенность широкого поглощения кальциевых

амфиболов в диапазоне длин волн от 2280 до 2340 нм включает до восьми отдельных полос поглощения, каждая из которых обусловлена комбинацией связанных с гидроксилом основ растяжения и изгиба. Заметным исключением являются связанные с гидроксилом особенности поглощения в каолините при 2159 и 2209 нм (табл. 2), которые представляют собой комбинации фундаментальных колебаний растяжения при 2705 нм и 2761 нм соответственно с фундаментальными колебаниями изгиба на более длинных волнах (табл. 3). Таким образом, такие параметры, как положение длины волны, FWHM и асимметрия, представляют собой попытку уловить более тонкие различия в относительных интенсивностях отдельных полос поглощения, которые формируют результирующую форму составного элемента поглощения. Тем не менее, сценарии выделения отдельных признаков, описывающие соответствующие параметры, успешно использовались при ГРР. Во многих исследованиях приводятся примеры объединения сценариев извлечения для определения, например, содержания и состава белой слюды, кристалличности каолина или классов минеральной ассоциации.

Было предложено множество методов для определения соответствующих параметров характеристик поглощения из гиперспектральных спектров отражения, начиная от простых соотношений полос до полиномиальной подгонки, вычисления первой или второй производной или гауссовой деконволюции. Метод, лежащий в основе сценариев извлечения отдельных признаков, представленных в этом материале, основан на простом квадратичном методе (SQM). SQM изначально был разработан для оценки положения по длине волны элементов поглощения в спектрах отражения, достигая $RMSE \pm 3,8$ нм в области длин волн SWIR 2. SQM был разработан для спектров отражения, собранных гиперспектральными приборами, где интервалы отбора проб варьировались от 2 до 18 нм. Этот метод, в принципе, применим ко всем типам гиперспектральных спектров отражения, которые собираются большинством полевых спектрометров, датчиками керна скважин, бортовыми датчиками (например, HyMap, HyVista Corporation; AVIRIS, NASA/JPL) а также некоторыми космическими датчиками (например, PRISMA, ASI; Hyperion, NASA/JPL). Основным преимуществом SQM является то, что точность определения положения длины волны целевого признака поглощения в значительной степени не зависит от количества полос, собранных в интервале 2-18 нм. Еще одним преимуществом SQM является то, что он использует очень мало диапазонов и, следовательно, является недорогим с точки зрения вычислений, в отличие от дорогостоящих методов, таких как методы, основанные на гауссовой деконволюции. Однако на это могут влиять зашумленные спектры отражения, что может привести к неверной идентификации спектрального сигнала. В таких случаях лучше всего сначала оценить качество спектров отражения, из которых будут извлекаться

характеристики. Если будет обнаружено, что они зашумлены, SQM может быть расширен, чтобы охватить более широкое число спектральных диапазонов.

Сценарии были разработаны и оценены в программном обеспечении Spectral Geologist (TSG; Версия 8.0.7.4, CSIRO, Перт, Вашингтон, Австралия, но может быть легко использован, например, и ENVI или рассчитан с использованием подпрограмм на Python, таких как SQM для определения положения по длине волны поглощающего элемента.

2.3.1. Сценарии извлечения отдельных признаков — SWIR и MIR.

Спектры отражения включают характеристики поглощения, обусловленные соответствующими минералами в поле зрения, а также фоновым поглощением или континуумом, которые могут вызывать сдвиг длины волны и, следовательно, искажение колебательных мод, вызывающих поглощения. Перед извлечением относительной интенсивности или положения длины волны данного объекта необходимо удалить континуум (т. е. фон), чтобы нормализовать спектры отражения. Причины фоновых или сплошных форм и наклонов, по-видимому, изучены слабо, но включают такие эффекты, как вода, размер зерен и другие спектральные характеристики минералов за пределами изучаемого диапазона длин волн. Представленные сценарии выделения отдельных признаков, среди прочего, применяются к спектрам отражения. Непрерывность удаляется в SWIR путем деления спектра отражения на непрерывность, а не путем вычитания, которое применяется в случае видимых спектров поглощения.

Сценарии выделения отдельных признаков в диапазонах длин волн SWIR 1, SWIR 2 и MIR, в которых преобладает объемное рассеяние, обобщены в таблице 5.

Табл. 5.

Сценарии выделения отдельных признаков в диапазонах длин волн SWIR 1, SWIR 2 и MIR с преобладанием объемного рассеяния.

Depth Script	Wavelength Script	wvl Range of Mineral-Related Absorptions		wvl Range for Continuum Removal		Literature Examples for Applying the Respective Scripts (or Using the Respective Absorption Features) to Investigate Respective Geological Environments	Applicable to Mineral Group
		from	to	from	to		
-	-	from	to	from	to	-	-
1400D	1400W	1387	1445	1350	1450	[116]	OH-bearing
1480D	1480W	1471	1491	1440	1520	[32,37,117]	sulphate, prehnite
1550D	1550W	1520	1563	1510	1610	[33]	epidote
1760D	1760W	1751	1764	1730	1790	[117]	sulphate
1850D	-	1849		1820	1880	[47]	NH ₄
2080D	-	2080		2060	2100	[45]	talc
2160D	-	2159	2166	2138	2179	[107]	kaolin, pyrophyllite
2200D	2200W	2185	2215	2120	2245	[106]	Al-bearing sheetsilicate
2250D	2250W	2248	2268	2230	2280	[17,105]	biotite, chlorite, epidote
2290D	2290W	2279	2338	2270	2320	[108]	FeMg-clays, amphibole, talc

2320D	2320W	2300	2340	2295	2345	[45]	amphibole, carbonate
2350D	2350W	2320	2366	2310	2370	[18]	chlorite, micas, epidote
2390D	2390W	2377	2406	2375	2435	[45]	amphibole, annite, talc
2830D	2830W	2677	2890	2770	2890	this contribution	OH-bearing
3000D	-	3000		2650	3900	this contribution	H ₂ O
4000D	4000W	3930	4150	3800	4200	this contribution	carbonate
4470D	-	4470		4350	4550	this contribution	quartz
4500D	4500W	4570	4850	4090	5040	this contribution	sulphate
4500D	4500W	4625	4770	4090	5040	this contribution	carbonate
5330D	-	5330		5210	5450	this contribution	quartz
5480D	-	5480		5380	5580	this contribution	kaolin

В столбцах слева направо перечислены (1) обозначения сценария выделения сингулярных признаков для определения относительной интенсивности признака поглощения, сосредоточенного примерно в этом диапазоне длин волн; (2) обозначения сценария длины волны в соответствии с столбцом 1; (3) диапазон длин волн, в котором встречается соответствующий признак поглощения.; (4) диапазон длин волн, используемый для сценариев извлечения отдельных признаков; (5) ссылки; (6) типы минералов, для которых может быть применен соответствующий сценарий извлечения отдельных признаков.

Основные режимы колебаний и, следовательно, группы минералов, которые можно охарактеризовать с помощью соответствующего сценария, перечислены в таблицах 1, 2 и 3 соответственно. В диапазоне длин волн, в котором преобладает объемное рассеяние, характеристики поглощения в спектрах отражения представлены впадинами. Относительная интенсивность (т.е. глубина) признака поглощения коррелирует с относительной концентрацией соответствующего поглотителя и обозначается положением центральной длины волны, за которым следует D (для “глубины”). Например, для расчета относительной глубины поглощения при длине волны 2250 нм (“2250D” в табл. 5), которая характерна для минералов, включая хлорит, биотит и эпидот, удаляется континуум между 2230 и 2280 нм, после чего глубина определяется с использованием трехполосной полиномиальной подгонки вокруг полосы с наименьшим коэффициентом отражения. Диапазон длин волн, рассматриваемый для локального удаления континуума, охватывает диапазон длин волн, в котором целевые минералы обычно поглощают (т. е. от 2248 до 2268 нм). Следует применять пороговое значение глубины объекта, чтобы предотвратить отображение объектов, которые являются результатом, например, низкого отношения сигнал/шум или низких значений коэффициента отражения, связанных с такими минералами, как биотит, или образцами с высоким содержанием органики. Установленное пороговое значение зависит от исследуемого минерального комплекса и качества спектров отражения. Сценарии извлечения отдельных признаков для определения положения

поглощающих признаков по длине волны обозначаются положением центральной длины волны, за которым следует W (для обозначения “длины волны”). Например, для расчета положения минимума поглощения на длине волны 2250 нм (“2250D” в табл/ 5) удаляется континуум между 2230 и 2280 нм, после чего вокруг полосы с наименьшей отражательной способностью выстраивается трехдиапазонный полином. Сценарии длины волны объекта следует применять только в том случае, если к соответствующему сценарию глубины объекта был применен соответствующий порог (например, 2250 D, где $2250D > 0,005$).

2.3.2. Сценарии извлечения отдельных признаков —SWIR.

Относительные интенсивности признаков поглощения, рассчитанные с помощью сценариев выделения отдельных признаков, могут быть нанесены на бинарные диаграммы различения (например, в программном обеспечении TSG), чтобы идентифицировать кластеры преобладающих минеральных видов или минеральных групп. Здесь обсуждаются три примера часто используемых бинарных диаграмм различения с использованием (1) набора спектров отражения образцов порошка, которые были подтверждены с помощью количественной рентгеновской дифракции (QXRD), и (2) гиперспектральных наборов данных керна, предоставленных Национальной программой инфраструктуры виртуальной библиотеки керна AuScope.

Первый пример описывает применение сценариев выделения отдельных признаков для характеристики присутствия и изменений состава гидроксированных сульфатных минералов (рис. 8a–c).

Относительные интенсивности характеристик поглощения с центром в 1480 нм (“1480D”) и 1760 нм (“1760D”), соответственно, используются в диаграмме бинарного различения, показанной на рисунке 8a,b чтобы помочь в дифференциации гидроксированных сульфатов и идентифицировать изменения состава в некоторых из соответствующих видов сульфатных минералов. Ярозит и алунит характеризуются сильным поглощением при длине волны около 1480 нм, но только алунит демонстрирует отчетливую особенность поглощения при длине волны 1780 нм (табл. 1). Последнее поглощение смещается с 1473 нм в алуните, богатым К, до 1491 нм в алуните, богатым Na. Относительное количество Na и К в алунитах коррелировало с температурой образования - положение длины волны поглощения 1480 нм в направлении интрузивного центра порфировых Cu-Au отложений. Рисунок 8b показывает пример спектров отражения NuLogger от керна буровой установки MOD4, который определил потенциальные пути поступления гидротермальных флюидов в кернах буровых скважин Северного орогена Козерог (Западная Австралия).

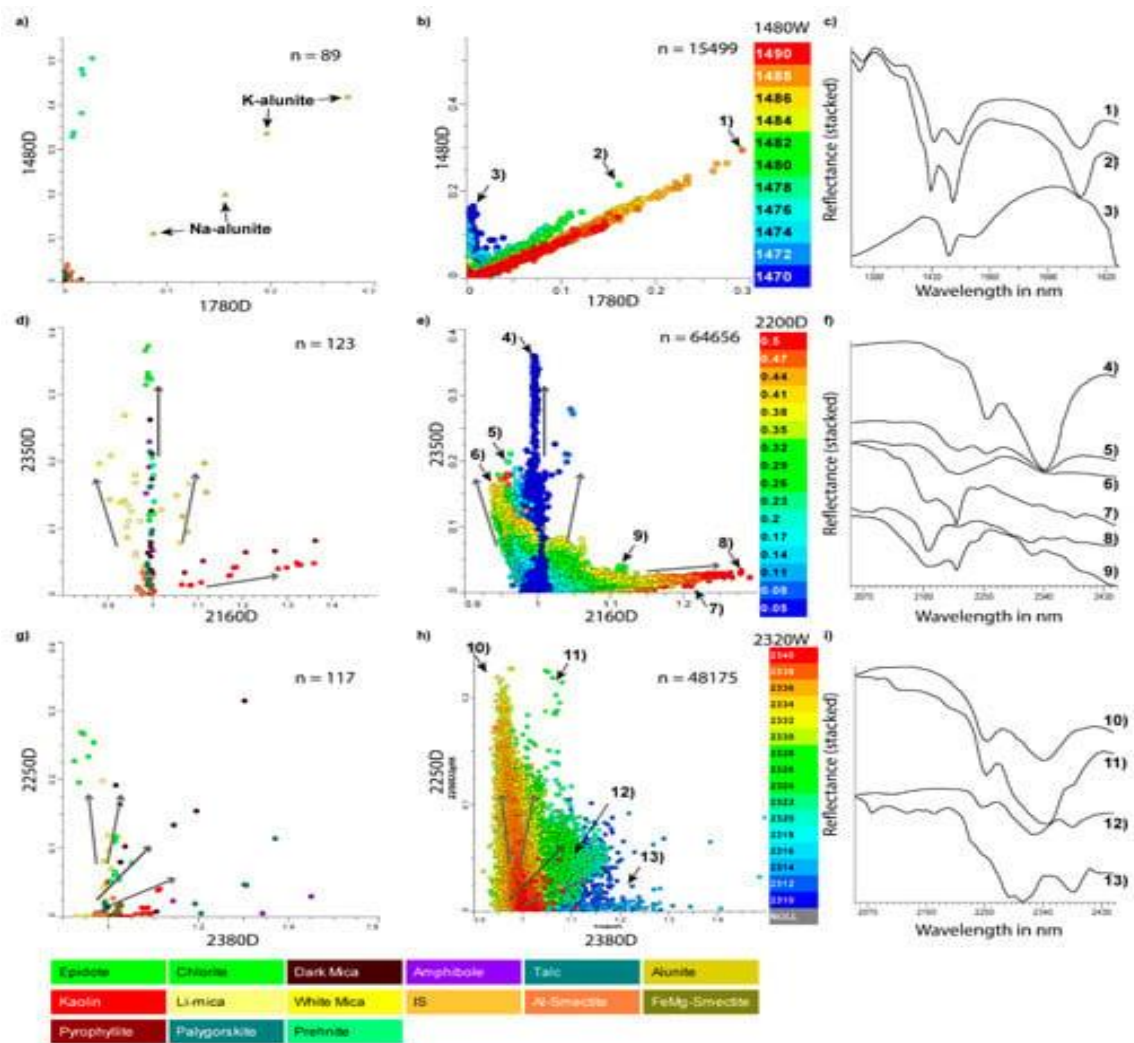


Рис. 8. Диаграммы бинарного различия сценариев отдельных признаков на основе SWIR 1 и SWIR 2 эталонной коллекции минералов (a, d, g) и тематические исследования (b, e, h). Спектры отражения (c, f, i) идентифицируют минералы: (1) Na-алунит, (2) K-алунит, (3) ярозит, (4) эпидот, (5) хлорит + белая слюда, (6) белая слюда, (7) каолинит, (8) пирофиллит, (9) алунит, (10) хлорит, (11) эпидот, (12) биотит, (13) тальк.

Диаграмма бинарного различия окрашена положением длины волны поглощения 1480 нм (“1480W”), что четко определяет две тенденции для “коротковолнового” калиевого алунита (зеленые точки выборки на рис. 8b) и “длинноволнового” натриевого алунита (красные точки выборки на рис. 8b). Примеры спектров отражения Na-алунита (1), K-алунита (2) и ярозита (3) показаны на рисунке 8c. Оба примера подчеркивают важность использования относительной интенсивности и положения длины волны определенных характеристик поглощения для улучшения понимания гидротермальных, потенциально основных и/или ценных рудообразующих минеральных систем.

Второй пример фокусируется на различии Al-содержащих листовых силикатов друг от друга, но также и от других, часто ассоциированных минералов (например, хлорита) (рис. 8d-f). Спектры отражения SWIR 2 очень чувствительны к особенностям поглощения трех основных Al-содержащих гидроксированных слоистых силикатов группы каолина, белой слюды и Al-смектита. Каждый из них демонстрирует сильную характеристику

поглощения с центром около 2200 нм (табл. 2). В случае каолинита это основное поглощение локализовано при 2209 нм и сопровождается умеренным или слабым поглощением при 2159 нм. В белых слюдах и Al-сметитах положение длины волны основного поглощения смещается с 2185 нм до 2215 нм с возрастающей заменой октаэдрически и тетраэдрически координированного Al на Fe^{2+} или Mg и Si соответственно. В отличие от аль-сметитов, белые слюды демонстрируют другое значительное поглощение в диапазоне от 2348 до 2366 нм, которое также смещается в соответствии с обменом. Использовали простую диаграмму бинарного различения, где относительные интенсивности характеристик поглощения 2160 и 2340 нм нанесены друг на друга для образцов, содержащих заметную характеристику поглощения 2200 нм, для идентификации основных листовых силикатов, содержащих алюминий, присутствующих в данном наборе данных. Эталонные образцы, нанесенные на такую диаграмму (рис. 8d), показывают, что верхний левый кластер соответствует образцам с высоким содержанием белой слюды (желтые точки выборки), тогда как вертикальный кластер выделяет минералы без (или с низким) содержанием алюминия (например, хлорит, эпидот; зеленые образцы). Две отдельные группы справа выделяют минералы группы каолина (ярко-красный) и пиррофиллита (темно-красный). Из-за их отчетливого и широкого поглощения на длине волны около 2160 нм алуныты также разделены на этой диаграмме бинарного различения (образцы цвета хаки). Тенденции соответствующих основных кластеров выделены серыми стрелками на рисунке 8d, e.

Гиперспектральные спектры отражения, полученные с помощью ASDCH керна скважины на холмах Карроуонг в Новом Южном Уэльсе (Австралия), используются для выявления потенциала основных минеральных фаз, активных в отношении SWIR, с помощью диаграммы бинарного различения 2160D/2350D (рис. 8e). Рисунок 8e окрашен относительной интенсивностью элемента поглощения около 2200 нм ("2200D", увеличение интенсивности с синего на красный), чтобы выделить листовые силикаты, содержащие гидроксильный алюминий. Хотя диапазоны значений соотношений 2160D/2350D для каждого из кластеров минералов не одинаковы, например, в случае с эталонными образцами (рис. 8d), соответствующие группы минералов четко разделены. Репрезентативные спектры эпидота (1), хлорита (2), белой слюды (3), каолинита (4), пиррофиллита (5) и алуныты (6) показаны на рисунке 8f. На рисунке 8f спектры отражения упорядочены таким образом, что их можно использовать для определения залежей основных или благородных металлов, начиная с эпидота и хлорита как классических представителей пропилитовых изменений, до белой слюды, представляющей серицитовые

изменения, каолинита, представляющего глинистые изменения, и, наконец, достигая центра минеральной системы, отмеченного пирофиллитом и алунитом.

Трехоктаэдрические слоистые силикаты темных слюд (например, биотит, флогопит) обладают характеристиками поглощения при 2250 нм, 2350 нм и 2380 нм и, следовательно, значительно перекрываются со спектральными характеристиками других обычно ассоциированных минералов, таких как хлорит. Идентификация минералов группы темной слюды, кроме того, затруднена из-за обычно низкой отражательной способности в диапазоне длин волн SWIR 2. Диаграмму бинарного различения использовали для идентификации потенциальных образцов, содержащих биотит, среди обычно ассоциируемых хлорита, амфибола и талька путем построения графика относительной интенсивности поглощающих элементов с центром в 2350 нм по сравнению с поглощающими элементами на 2250 нм (2380D и 2250D, рис. 8g, h), окрашенного положением длины волны поглощающего элемента на 2320 нм (230 Вт). Три соответствующих свойства поглощения, присущие хлориту, эпидоту, биотиту, амфиболу и/или тальку (рис. 8i) может использоваться для выделения спектров отражения с преобладанием хлорита (желтое скопление при высоких значениях 2250D), с преобладанием эпидота (зеленое скопление при высоких значениях 2250D), с преобладанием биотита (зеленое скопление при промежуточных значениях 2250D и 2380D) и с преобладанием амфибола и/или талька (синие скопления при средних и низких значениях 2250D и высоких значениях 2380D). спектры отражения. Тенденции соответствующих кластеров выделены серыми стрелками на рисунке 8g, h.

2.3.3. Сценарии извлечения отдельных признаков —TIR.

Учитывая, что в диапазоне длин волн TIR преобладает поверхностное рассеяние, наиболее сильные спектральные особенности в спектрах отражения TIR, которые являются диагностическими для широкого спектра минералов, представлены пиками. Сценарии выделения отдельных признаков в TIR кратко представлены в таблице 6.

В столбцах слева направо перечислены (1) обозначения сценария выделения единичного признака для определения относительной интенсивности спектрального признака, сосредоточенного примерно в этом диапазоне длин волн (P = высота пика; D = глубина); (2) обозначения сценария длины волны в соответствии с столбцом 1; (3) диапазон длин волн, в котором встречается соответствующий спектральный признак (см. табл. 4 для получения подробной информации о соответствующих режимах колебаний); (4) диапазон длин волн, используемый для выделения единичного признака сценарии; (5) ссылки; (6) типы минералов, для которых может быть применен соответствующий сценарий выделения отдельных признаков. Основные режимы колебаний и, следовательно, группы минералов,

которые можно охарактеризовать с помощью соответствующего сценария, перечислены в таблице 4.

Табл. 6.

Сценарии выделения отдельных признаков в диапазонах длин волн TIR.

Depth Script	Wavelength Script	wvl Range of Mineral-Related Absorptions		wvl Range for Continuum Removal		Literature Examples for Applying the Respective Scripts (or Using the Respective Absorption Features) to Investigate Respective Geological Environments	Applicable to Mineral Group
		from	to	from	to		
-	-	from	to	from	to	-	-
6500P	-	6405	6598	6300	6700	[76,109]	carbonate
7400P	-	7391		7200	7550	this contribution	tourmaline
R8250/R7400*	-	-	-	7350	8270	[85]	quartz
8625D	-	8625		8565	8705	[85,109]	quartz
9000P	9000PW	9337	9852	8650	9350	[91]	pyroxene, pyroxenoid
9660P	-	9660		9400	9780	[85]	feldspar
9920P	-	9920		9800	10,150	[85]	feldspar
9660P/9920P^	-	-	-	-	10,150	[85]	feldspar
9900P	-	9900		9500	10,200	[91]	vesuvianite
11100P	11,100PW	10,953	11,368	10,850	11,300	[91]	garnet
-	11,300PW	11,058	11,372	10,900	11,800	[76,91,109]	carbonate
-	11,300DW	11,250	11,600	11,200	11,600	[91]	garnet
-	11,500PW	11,470	11,570	9800	11,650	[92]	pyroxene
-	14,000DW	13,200	14,000	13,000	14,000	[62,73,76,91,99,109]	carbonate

R8250/R7400* описывает соотношение полос максимального отражения при 8250 нм ± 20 нм, деленное на минимальное значение коэффициента отражения при 7400 нм ± 50 нм. 9660P/9920P^ представляет собой соотношение двух соответствующих сценариев выделения отдельных признаков.

Относительная интенсивность элемента в TIR (т. е. высота пика) обозначается положением центральной длины волны, добавляемым символом P (для “пика”). Например, для расчета относительной высоты поглощения, связанного с гранатом, на расстоянии около 11 100 нм (полоса В, показанная на рис. 9; “11100P” в табл. 6), трехдиапазонный многочлен устанавливается вокруг полосы с наибольшим коэффициентом отражения между 10 800 и 11 300 нм. Положение длины волны того же объекта обозначено “11100PW” (“W” означает “длина волны”). В спектрах отражения TIR разница температур между образцом и фоном ΔT (т.е. тепловой фон) должна учитываться и устраняться путем применения коррекции ΔT . Применили скрипт 11100P (“Индекс содержания граната, параметр TIR ‘В’”) к гиперспектральным спектрам отражения зерна, собранным из образцов зерна и крупнозернистых отбраковок, чтобы оценить содержание граната на скарновом месторождении Cu-Zn-Mo в Антамин (Перу). Сравнение 11100P с содержанием граната (% по объему), определенным с помощью анализа минеральных частиц (PMA),

данных, полученных в результате количественной оценки минералов с помощью сканирующей электронной микроскопии (QEMSCAN) показывает хорошую корреляцию с RMSE 12,7 (рис. 9а).

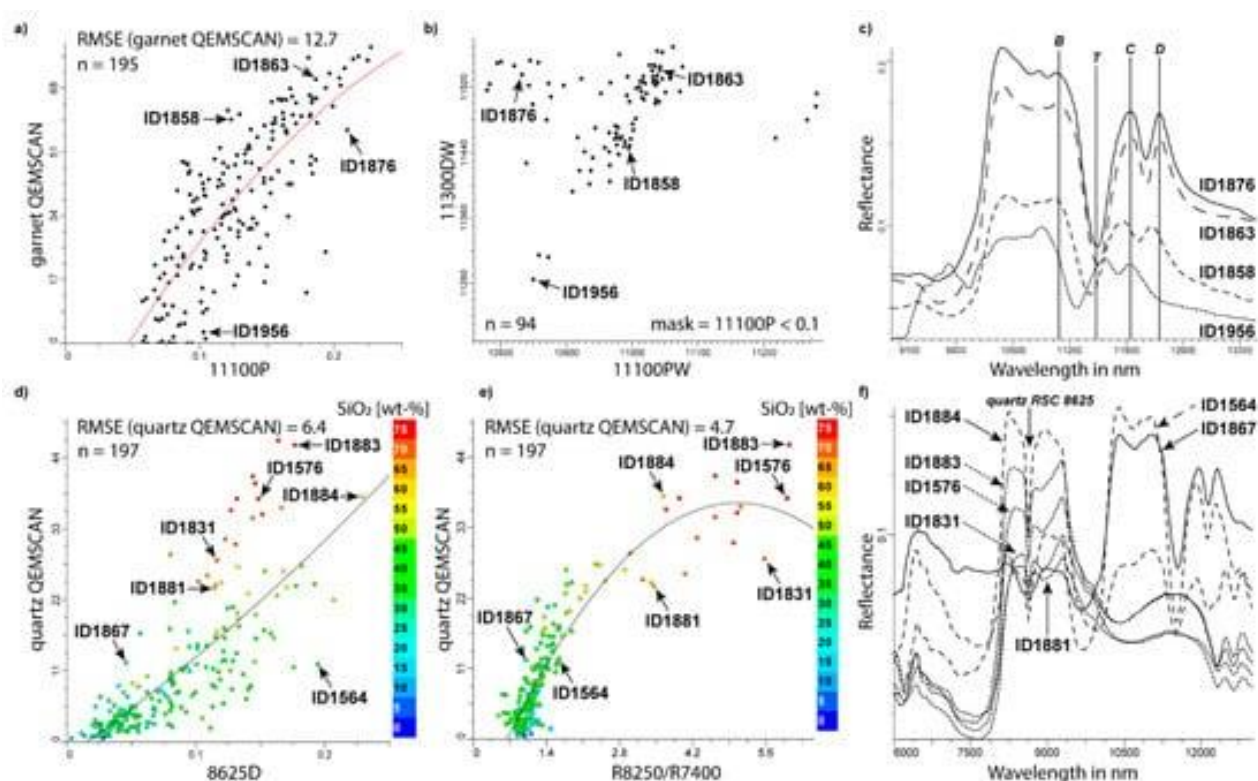


Рис. 9. Сравнение сценариев на основе TIR с данными QEMSCAN о содержании граната и кварца (оси y; объемные %), (а) Высота пика элемента поглощения В граната; (b) индекс состава граната В (“11 100 PW”; ось x); (c) Репрезентативные спектры отражения TIR, выделенные в (а,b); (d) Относительная интенсивность кварцевого RSC при 8625 нм (ось x); (e) Отношение полос R8250, деленное на R7400 (ось x); (f) Репрезентативные спектры отражения МДП выделены в (d,e),

Положение длины волны того же элемента на отметке около 11 100 нм (полоса В), как и в случае с другими диагностическими TIR-признаками граната, смещается в соответствии с изменениями в составе граната (рис. 9с). Построение зависимости положения элемента В по длине волны от элемента Т граната (промежуток между полосами В и С) на бинарной диаграмме различения позволило различать различные виды граната (рис. 9b). Репрезентативные спектры отражения на рисунке 9 показывают изменение состава от гроссуляра (спектр отражения ID1956) до андрадита (ID1863) и соответствующих промежуточных составов в серии твердых растворов уграндита. Используя отбракованный материал образца крупного помола, продемонстрировали, что положение длины волны элемента 11 100 нм (В) и 11 300 нм (Т) могут быть измерены с использованием соответствующих сценариев длин волн (т. Е. 11 100 PW и 11 300 DW) независимо от размера зерна анализируемого материала образца. Однако пик прозрачности увеличивается (около 11 000 нм), связанного, например, с мелкозернистым кварцем, повлияет на относительную интенсивность соответствующих характеристик поглощения, связанных с гранатом, и способность сделать вывод об относительном содержании граната.

В дополнение к характеристикам, указанным в TIR, относительная интенсивность RSC может быть использована для облегчения характеристики минералов и даже оценки относительного содержания минералов, таких как кварц (8625D, (табл. 6). Сравнение значений 8625D с содержанием кварца, полученным QEMSCAN, на месторождении Cu-Zn-Mo, содержащем скарны, в Антаmine, Перу, приводит к RMSE в 6,4 объемных % для оценки содержания кварца (рис. 9d). Сравнение значений содержания кварца, полученных с помощью QEMSCAN и оцененных с помощью скрипта 8625D, с полученным с помощью рентгеновского излучения содержанием SiO_2 выявляет две основные тенденции изменения геохимического состава (рис. 9d). В тенденции, включающей самые высокие значения SiO_2 , преобладают кварц и/или карбонат (пунктирные спектры отражения на рисунке 9f. Спектры отражения, показывающие большое количество граната и кварца (ID1564; ID1884), показывают более низкие значения SiO_2 по сравнению с образцами предыдущего тренда, которые показывают аналогичное содержание кварца, полученное QEMSCAN. Для дальнейшего улучшения оценки содержания кварца на основе 8625D эти два кластера следует рассматривать отдельно.

Другим методом оценки содержания кварца на основе значений коэффициента отражения TIR является отношение полос отражения при 8250 нм (R8250), деленное на коэффициент отражения при 7400 нм (R7400). Применили это соотношение полос для оценки относительного содержания кварца в архейском месторождении Au Сент-Айвз (Восточный кратер Йилгарн, Западная Австралия). При сравнении R8250/ R7400 с содержанием кварца, полученным QEMSCAN из Antamina, была достигнута четкая корреляция для содержания кварца при значениях менее 25% (рис. 9e). В случае более высоких значений кварца, полученных QEMSCAN, соотношение полос было недостаточным для оценки содержания кварца. Однако следует отметить, что приведенная выше оценка как гранатового, так и кварцевого сценариев зависит от качества данных QEMSCAN. Более того, как и во всех других сценариях, которые используются для определения относительного содержания или состава минералов по спектрам отражения TIR, рекомендуется учитывать фоновые эффекты, такие как разница температур между образцом и фоновым значением ΔT (т. е. тепловым фоном).

2.3.4. Влияние изменений размера зерен на сценарии SWIR, MIR и TIR.

Влияние размера зерен на спектры отражения SWIR, MIR и TIR минералов и минеральных ассоциаций ранее наблюдалась. Например, относительная интенсивность вибрации νSiO зависит как от размера зерна, так и от пористости. Крупнозернистый кварц с размером порошка от 75 до 250 мкм, например, демонстрирует сильный спектральный контраст с хорошо разрешенными полосами остаточного излучения, которые ослаблены во

фракции размером 0-75 мкм. При уменьшении размера зерна анализируемого материала (т. е. диаметра частиц d) ИК-излучение взаимодействует с большим количеством поверхностей раздела, что уменьшает величину R_s . В то же время уменьшение d приводит к увеличению R_v , следовательно, характеристики будут уменьшаться с уменьшением размера зерен, а в некоторых минералах, таких как кальцит, переходят от пиков, когда преобладает поверхностное рассеяние, к впадинам, когда при мелком размере зерен преобладает объемное рассеяние. Размер частиц, при котором происходит переключение, зависит от типа минерала, а также от силы колебательной моды и положения длины волны соответствующего поглощения.

Понимание изменений в инфракрасном спектре, связанных с размером зерен, имеет решающее значение для точной характеристики минералов и количественной оценки с помощью сценариев извлечения признаков. Набор смесей кварц–каолинит с использованием одиннадцати различных фракций зерен кварца (от > 38 до 1000 мкм) и стандартного каолинита KGa-1b (< 2 мкм) использовался для демонстрации (1) изменений спектральных характеристик отражения кварца в областях длин волн MIR и TIR и их влияния на сценарии извлечения отдельных признаков, и (2) влияния изменений размера зерен кварца на оценку качества минералов. содержание каолинита в спектральных сигнатурах SWIR, MIR и TIR. Спектры отражения, охватывающие диапазон длин волн от 2000 до 16000 нм, были получены для минеральных смесей с помощью ИК-спектрометра, оснащенного встроенным сферическим устройством для отбора проб.

Соотношение полос отражения при 8250 нм (R_{8250}), деленное на коэффициент отражения при 7400 нм (R_{7400}), рассчитано для различных размеров зерен кварца в смесях кварц–каолинит (рис. 10а).

При использовании мелкозернистого кварца (т. е. > 38 мкм) R_{8250}/R_{7400} линейно увеличивались с увеличением содержания кварца в смесях кварц–каолинит, за исключением образца чистого кварца, где соотношение применяемых полос почти удваивается (рис. 10а). Увеличение размера зерен кварца приводит к увеличению отклонения от этой линейной корреляции. TIR-спектральные характеристики смесей кварца и каолинита показывают, что каолинит сильно перекрывает полосы первичного остаточного излучения кварца. Однако поглощение, связанное с каолинитом, накладывает сильный отпечаток только на более длинноволновую часть первичной полосы остаточного излучения кварца, тогда как общая интенсивность более короткой полосы остаточного излучения уменьшается с увеличением содержания каолинита.

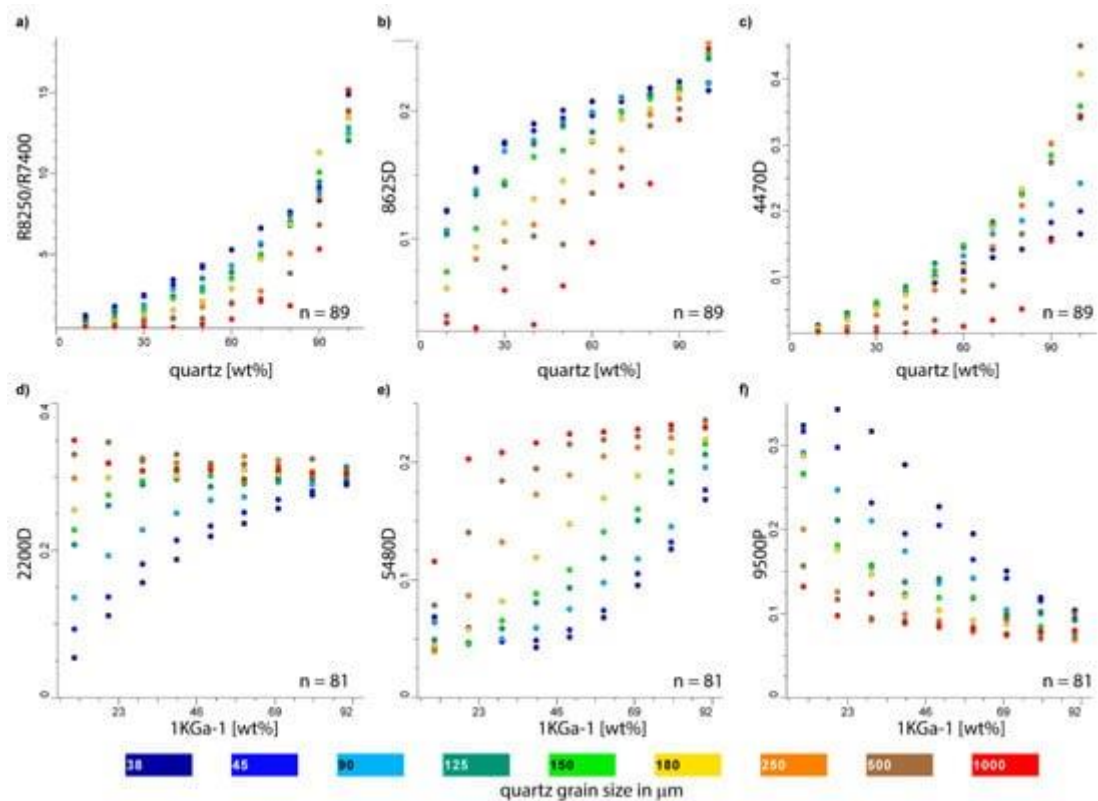


Рис. 10. Вверху: скаляры MIR и TIR для определения содержания кварца (по оси y): (a) R8250 / R7400; (b) 8625D; (c) 4470D. Внизу: скаляры SWIR, MIR и TIR для определения содержания каолинита (ось y): (d) 2200D ($v + \delta OH$); (e) 5480D ($2vSiO$); (f) 9500P ($vSiO$).

Для сравнения, интенсивность RSC-характеристики кварца при 8625 нм линейно возрастает с увеличением содержания кварца в минеральных смесях кварц-каолинит, когда используется фракция размером зерен кварца 250 мкм (рис. 10б). Уменьшение размера зерен кварца в смеси с каолинитом приводит к параболической корреляции между значениями 8625D и содержанием кварца. Размеры зерен кварца при 500 мкм и 1000 мкм показывают лишь слабую корреляцию или ее отсутствие. Рисунок 10с показывает взаимосвязь между относительной глубиной связанной с кварцем MIR-характеристики поглощения при длине волны около 4470 нм (4470D), предварительно отнесенной к $2vSiO$, и содержанием кварца в смесях кварц-каолинит. В данном случае размер зерен кварца 90 мкм показывает линейную корреляцию между содержанием кварца и сценарием извлечения отдельных признаков 4470D.

Связанные с гидроксидом комбинированные полосы каолинита в SWIR 2 при 2160 и 2206 нм (табл. 2) и в MIR при 2705 и 2761 нм (табл. 3) обычно используются для оценки содержания каолинита. Номинально безводный кварц не производит поглощений, которые перекрываются с основными полосами растяжения в MIR или связанными с гидроксидом комбинационными полосами в SWIR 2. Однако, как показано на графике, показывающем относительную интенсивность глубины поглощения 2200 нм (рис. 10d), определенный диапазон размеров зерен кварца оказывает существенное влияние на интенсивность этих

поглощений, связанных с каолинитом, при этом меньший эффект оказывают более мелкие размеры зерен, а наибольшее влияние оказывает диапазон размеров зерен от 125 до 1000 мкм. Интенсивность поглощения в диапазоне 2200 нм в каолините увеличивается почти линейно с увеличением содержания каолинита в смесях кварц-каолинит, где размер зерен кварца составляет >38 мкм (рис. 10d). При размерах зерен кварца от 180 до 1000 мкм 2200D практически не изменяется. При сравнении относительной интенсивности $2\nu\text{SiO}$ в каолините при длине волны около 5480 нм (табл. 3) с содержанием каолинита смеси с размером зерен кварца 180 мкм демонстрируют линейную корреляцию (рис. 10e). Как и в случае характеристик поглощения, связанных с гидроксильными группами, более крупные размеры зерен кварца ослабляют эту корреляцию. При рассмотрении размеров зерен кварца менее 150 мкм значение 5480D быстро уменьшается с уменьшением содержания каолинита, достигая самого низкого значения в смесях кварц-каолинит 40/60 и снова увеличиваясь в образцах с содержанием каолинита менее 30%. Относительная интенсивность связанной с каолинитом особенности на длине волны около 9500 нм (табл. 4) резко и линейно уменьшается при небольших размерах зерен кварца в смесях кварц-каолинит (рис. 10f). С увеличением размера зерен кварца корреляция между 9500P и содержанием каолинита становится менее очевидной. Описанное здесь влияние изменений размера зерен кварца на спектры отражения смесей кварц-каолинит подчеркивает важность учета компонентов минеральных комплексов и соответствующих диапазонов размеров зерен при применении сценариев извлечения отдельных (и множественных) признаков.

2.3.5. 3D- картирование состава минералов.

Картирование минеральных следов руд основных и драгоценных металлов часто затруднено существенными профилями выветривания, сформированными поверх погребенной минерализации. Понимание минералогических и геохимических тенденций в профиле выветривания может иметь решающее значение для обеспечения успешных поисков. Представленные сценарии выделения отдельных объектов могут быть применены к широкому спектру гиперспектральных данных о близком и удаленном отражении, позволяя интегрировать данные о поверхности и недрах в трехмерные прогнозные карты, которые помогают в разведке полезных ископаемых и определении характеристик ресурсов. Например, удалось извлечь количественную минералогию из гиперспектральных аэро-данных и керн скважин, на месторождении железа Rocklea Dome channel (Западная Австралия), путем калибровки сценариев выделения признаков с помощью измерений рентгенофлуоресценции (XRF). Оценки содержания минералов на основе аэро-гиперспектральных данных были скорректированы с учетом растительного покрова и подтверждены гиперспектральными данными, собранными с помощью полевого

спектрометра на земле. Интеграция карты на основе спектроскопии отражения VNIR-SWIR с минералогией керна скважин в единую трехмерную модель помогла улучшить (1) определение контакта чехол-фундамент с помощью индекса кристалличности каолина, основанного на характеристиках поглощения, (2) определение оруденения путем добавления непрерывных данных о содержании оксида железа (oxugydr-) на поверхности к разреженным точкам данных на глубине, собираемых вдоль буровых, и (3) характеристика руды в переслаивании с глинами.

Другим примером интеграции различных гиперспектральных наборов данных является объединение гиперспектральных и геохимических характеристик керна в ТРЕХМЕРНУЮ минерало-геохимическую модель, которая позволила оценить, какие следы, связанные с золотой минерализацией в зеленокаменном районе Булонг в Восточной части Голдфилдс (Западная Австралия), могут быть обнаружены на поверхности. Зеленокаменные породы булонгской мафитно-ультрамафитовой толщи состоят из коматиитовых пород мезокумулятивного и ортокумулятивного характера, а также дунитов в толще высокомагниевого базальта. Перидотитовые слоистые зоны представлены участками серпентинизированных, богатых оливином кумулятов, которые покрыты тонкими измененными пироксенитами и норитами. Ультраосновные породы полностью серпентинизированы и подвержены локальным изменениям тальк-карбонат в связи с поперечными сдвигами и литологическими контактами. Литология в исследуемом районе претерпела несколько фаз изменений, включая (1) изменения, предшествующие отложению золота (серпентинизация), (2) изменения, происходящие одновременно с отложением золота (калинизация), и (3) выветривание. Первичные минеральные комплексы были в значительной степени уничтожены, а последующий метаморфизм и гидротермальные изменения привели к образованию минеральных комплексов, в которых преобладают гидроксидированные силикаты (амфиболы, хлориты, темные слюды, серпентин, тальк, белые слюды), карбонаты, полевые шпаты (например, альбит, анортит), кварц, оксиды железа, сульфиды и фазы шпинели (например, хромит, магнетит). Интенсивное выветривание оказало существенное влияние на минеральные комплексы. В зависимости от исходного состава коренных пород и интенсивности/типа гидротермальных изменений, полевые шпаты, амфиболы, темные слюды и хлориты были заменены комплексом минералов группы каолина (включая богатые Fe каолиниты) и слоистых силикатов Fe-Mg (от хлорита и серпентина до вермикулита). Из минералов изменений белая слюда и тальк более стабильны в профиле реголита и присутствуют в обнаруживаемых количествах на поверхности.

Набор сценариев выделения отдельных и множественных признаков для характеристики реголита и предполагаемых литологий обнажения/покров, а также идентификации следов минералов, связанных с известным и потенциальным золотым оруденением, был создан на основе спектров отражения керна (“HyLogger3” и “HC13”; Corescan Pty Ltd., Перт, Вашингтон, Австралия). Геохимические данные, полученные с помощью портативного рентгеновского излучения (“pXRF”; Olympus Innov-X 50 kV Delta, Токио, Япония), были сопоставлены со спектрами отражения HyLogger3. Выбранные сценарии выделения отдельных объектов (например, 2250D; табл. 2), были объединены для создания 3D-поверхностей минералов (рис. 11) в программном пакете для 3D-моделирования Leapfrog™ (версия, CM. SEEQUENT, Крайстчерч, Новая Зеландия).

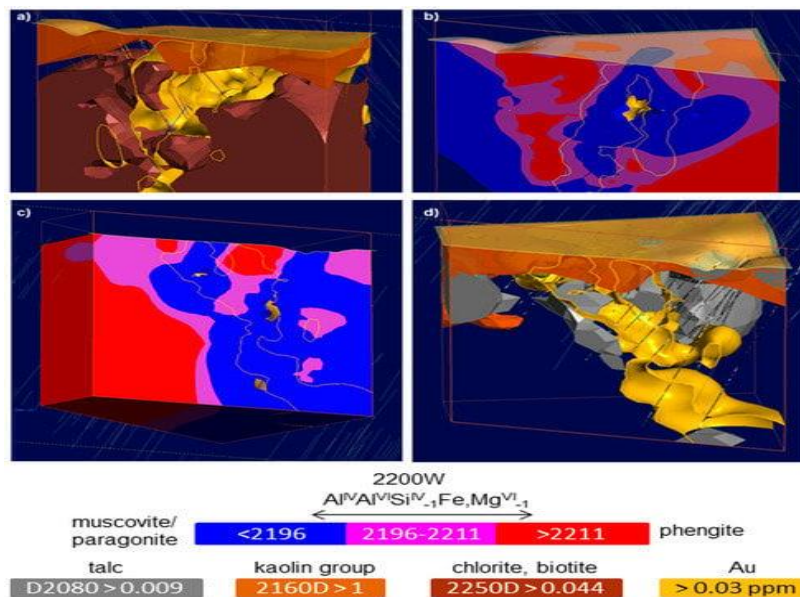


Рис. 11. Карта минералов Bulong 3D: 3D-визуализация содержания биотита / хлорита (коричневый объем; 2250D > 0,044) и содержания каолина (оранжевый объем; 2160D > 1) в (а), изменения состава белой слюды (2200 Вт) в объемах в (b) и (c) и содержания талька (серый объем; 2080D > 0,009) в (d). Поверхности Au на всех изображениях выделены желтым цветом (> 0,03 промилле). Просмотр от (a) до NE (срез трендов СЗ–ЮВ), просмотр от (b–d) до SW (срез трендов СЗ–ЮВ).

Основываясь на гиперспектральных данных керна, ультраосновные и базитовые породы демонстрируют большую минералогическую изменчивость. Две основные популяции ультраосновных пород характеризуются высоким содержанием биотит–хлорита (коричневая оболочка на рисунке 11a на основе 2250D > 0,044) и высоким содержанием талька (серая оболочка на рисунке 11d на основе 2080D > 0,009) соответственно. Напротив, матовые породы почти лишены талька, но содержат больше амфиболов. Трехмерные модели биотит-хлорита и талька, полученные на основе характеристик поглощения 2250 и 2080 нм соответственно, ясно показывают, что изменение тальк–карбонат происходит вблизи золота, тогда как биотит-хлорит - дистальнее (рис. 11a, d). Большая популяция ультраосновных пород, подверженных изменению тальк-карбонат, также очевидна в спектрах отражения TIR, собранных с помощью HyLogger3. Значения Au выше в основных

породах по сравнению с ультраосновными породами. Состав белой слюды изменяется от богатой Al белой слюды (мусковит) вблизи минерализации Au до бедной Al белой слюды (фенгит) дистальнее минерализации Au.

Мощность реголита поверх основных и ультрамафитовых пород могут быть нанесены на карту по наличию каолинита, исходя из значений 2160D (табл. 2), превышающих 1 (оранжевая оболочка на рис. 11a, d). Реголит может содержать каолинит с содержанием железа или без него, где небольшая особенность поглощения, расположенная на длине волны около 2240 нм, в сочетании с основными особенностями, связанными с каолинитом, на длине волны 2160 и 2200 нм указывает на богатый железом каолинит (табл. 2). Скопление золотосодержащих образцов связано с богатым железом каолинитом в сапролитовых основных породах. Выветрившиеся ультраосновные породы не содержат повышенного количества золота. Важно отметить, что минеральный след биотит–хлорита не проходит через реголит к поверхности (рис. 11a), в то время как минеральный след талька (рис. 11d) и состав белой слюды меняются (рис. 11b, c).

2.4. Выводы.

1. Широкий спектр породообразующих и изменяющихся минералов демонстрирует диагностические спектральные сигнатуры в диапазонах длин волн SWIR 1, SWIR 2, MIR и TIR, которые могут быть использованы для определения содержания минеральных групп и видов минералов и их физико-химических вариаций. Различные минералы проявляют особенности поглощения в определенных областях длин волн, поэтому важно использовать спектрометр, охватывающий длины волн, в которых исследуемая минеральная совокупность проявляет диагностические признаки.

2. Хотя колебательные моды, лежащие в основе соответствующих полос поглощения, хорошо документированы и понятны для большинства породообразующих минералов, и их изменений, существуют значительные пробелы в знаниях относительно полос поглощения, возникающих в более длинноволновом диапазоне MIR (т.е. от 3500 до 5500 нм), особенно в случае обертонов основных TIR-активных колебательных мод (например, $2\nu\text{SiO}$ в номинально безводных силикатах). Кроме того, в области длин волн MIR наблюдаются различные сложные характеристики рассеяния (т. е. от преобладающего объемного рассеяния в MIR с более короткими волнами до преобладающего поверхностного рассеяния в TIR), и это может сделать количественную оценку минералов серьезной проблемой. Требуется дополнительная работа над библиотеками спектральных справочников и исследования сложных характеристик рассеяния смешанных минеральных

ассоциаций и, как следствие, влияния на диагностические характеристики поглощения минералов.

3. Большинство имеющихся в настоящее время приборов, собирающих спектры отражения в SWIR, работают со спектральным разрешением, при котором отдельные полосы поглощения “сгруппированы” в широкие полосы. Например, “сдвиги” характеристик поглощения, связанных с длиной волны гидроксила, связанные с различиями в химическом составе соответствующих минералов, на самом деле происходят из-за изменений относительной интенсивности отдельных полос поглощения, каждая из которых соответствует определенному режиму колебаний со своим специфическим катионным окружением. Кроме того, определения характеристик поглощения (например, “FeOH” для поглощения на длине волны 2250 нм и “MgOH” для поглощения на длине волны 2350 нм) привели к неправильному толкованию физико-химического значения характеристик поглощения. Необходимо дальнейшее совершенствование интерпретации данных гиперспектрального зондирования на основе использования спектрометров с более высоким спектральным разрешением (например, портативный УФ-видимый-БИК-спектрометр oreXpert field от Spectral Evolution, Хаверхилл, Массачусетс, США).

4. Все представленные сценарии выделения отдельных (и множественных) признаков были разработаны на основе одного и того же базового метода (т. е. уменьшения площади фона) и могут быть легко применены в обычных программных пакетах, используемых для интерпретации гиперспектральных спектров отражения. Преимущество сценариев выделения признаков заключается в получении результатов на материалах с различными размерами зерен, что затруднено при прямом использовании спектральных библиотек соответствующими значительными изменениями в поведении рассеяния и дополнительными характеристиками, которые напрямую не связаны с соответствующими колебательными модами (например, особенностью прозрачности).

5. Сценарии выделения отдельных признаков, применяемые к спектрам отражения SWIR 1, SWIR 2, MIR и TIR, могут быть использованы для определения относительной интенсивности и, следовательно, относительного содержания большого спектра минералов. Однако лучших результатов для оценки минерального состава можно достичь, если учитывать минеральную ассоциацию и размер зерен соответствующих компонентов (например, содержание каолинита при рассмотрении размера зерен кварца).

6. Интерпретация гиперспектральных спектров отражения с использованием описанных сценариев выделения отдельных признаков также должна учитывать смешанные минеральные ассоциации и потенциально перекрывающиеся характеристики поглощения.

3. ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КЕРНА СКВАЖИН ПРИ ГРП [4,5].

3.1. Введение.

В течение последнего десятилетия методы гиперспектральной визуализации все чаще используются в дополнение к традиционным методам каротажа. Первоначально системы, использовавшиеся для сбора спектров отражения керна, позволяли получать наборы данных, включающие десятки или сотни спектров отражения. Разработка специализированных инструментов, таких как HyLogger™, для автоматического сбора спектров отражения керна скважин, позволила получить наборы данных, состоящие из десятков тысяч или миллионов спектров отражения с помощью систем гиперспектральной визуализации.

Обычные гиперспектральные датчики охватывают видимую, ближнюю инфракрасную (VNIR) и коротковолновую инфракрасную (SWIR) области электромагнитного спектра. В этих диапазонах специфические характеристики поглощения позволяют идентифицировать распространенные группы минералов, такие как филлосиликаты, амфиболы, оксиды и гидроксиды железа, карбонаты и гидратированные сульфаты, фосфаты и арсенаты. Некоторые из этих групп минералов связаны с гидротермальными изменениями, сопровождающими оруденение. Они обычно используются в качестве прокси для векторизации минерализации, что делает их поисковыми признаками оруденения.

Существует несколько методов анализа гиперспектральных данных керна и картирования оруденения. Среди них соотношения полос и карты минимальной длины волны являются полезными инструментами для оценки и визуализации относительного содержания химических групп, характерных для конкретных минералов. Другой подход к составлению прогнозных карт заключается в использовании spectral angle mapper (SAM), классификатора, который работает на основе меры сходства между неизвестным спектром и эталонными спектрами. Эталонные спектры получены либо из спектральных библиотек, либо из конечных элементов, например, методом индекса чистоты пикселей, за которым следует n-мерный визуализатор. Этот подход широко используется благодаря доступности алгоритмов в распространенном программном обеспечении, таком как ENVI (Exelis Visual Information Solutions, Боулдер, Колорадо, США). Хотя вышеупомянутые инструменты картирования полезных ископаемых могут обеспечить хорошие результаты, пакетное внедрение затруднено, поскольку требует активного взаимодействия с человеком.

Из-за большого объема спектров отражения в таких наборах данных было желательно разработать рабочие процессы и методологии для автоматизации начальной обработки,

чтобы получить высокоуровневые обзоры, которые можно было бы использовать для дальнейшей оценки.

Методология, изложенная здесь, в основном предназначена для обработки больших спектральных наборов данных. Успешный рабочий процесс позволяет получить общее представление о минералогической сложности для (1) геологической интерпретации или (2) подготовки набора данных для дальнейшей обработки. В последнем случае это может быть идентификация групп минералов/подмножества видов, которые могут быть использованы в поисковых целях.

Существуют различные методы анализа гиперспектральных наборов данных, и они могут варьироваться от алгоритмов, использующих библиотеки спектральных сигнатур, таких как алгоритм Spectral Assistant (TSA), до тех, которые используют конкретные диагностические характеристики поглощения для данного целевого минерала. Расширение концепции за счет включения множественного выделения объектов в заданном диапазоне длин волн является естественным продолжением методологии единого глубинного объекта. Хотя данный рабочий процесс применим в любом диапазоне длин волн, результаты и их использование ограничены диапазоном длин волн 2000-2500 нм, который является репрезентативным для широкого спектра измененных минералов. Гиперспектральные данные керн скважин были получены из общедоступной Национальной виртуальной библиотеки керн.

Подход с использованием расширения одной длины волны на несколько длин волн ранее применялось к воздушным гиперспектральным снимкам, и было показано, что он успешно выделяет различия при просмотре комбинаций полос в формате RGB.

Предлагаемый рабочий процесс использует естественный эффект кластеризации, который наблюдается при извлечении объектов поглощения, но который специально не используется для создания кластерных меток, которые могут быть присвоены каждому спектру отражения в исходном наборе данных. Присвоение кластерных меток обеспечивает средство сокращения исходного набора данных до значительно меньшего набора средних спектральных сигнатур, которые характерны для групп минералов в кернах скважин. Они, в свою очередь, могут быть сопоставлены с их соответствующими пространственными распределениями (например, определение литологии, зон изменений, мощности оруденения).

3.2. Кратон Гоулер (Южная Австралия)

Спектры отражения, использованные в этом исследовании, взяты из программы геологических исследований Южной Австралии, проведенной в 2015-2016 годах с

использованием национальной виртуальной библиотеки ядра. Программа бурения Mineral Systems (MSDP) состояла из 14 скважин общей протяженностью ~ 8000 м, пробуренных с поверхности и направленных на улучшение геологического понимания минерального потенциала вдоль границы крупной магматической провинции мезопротерозоя с кремнистыми формациями в кратоне Гоулер в Южной Австралии. Буровые скважины серии MSDP представляют собой идеальное тематическое исследование, поскольку они пересекают широкий диапазон литологий, стилей и степеней изменений. Программа добилась практически полного извлечения ядра из всех буровых скважин. Все ядра из MSDP были отсканированы с помощью разработанной CSIRO системы NuLogger™. Представленные здесь результаты получены из 4 буровых скважин MSDP (рис. 1), а именно MSDP 01, 04, 11 и 13.

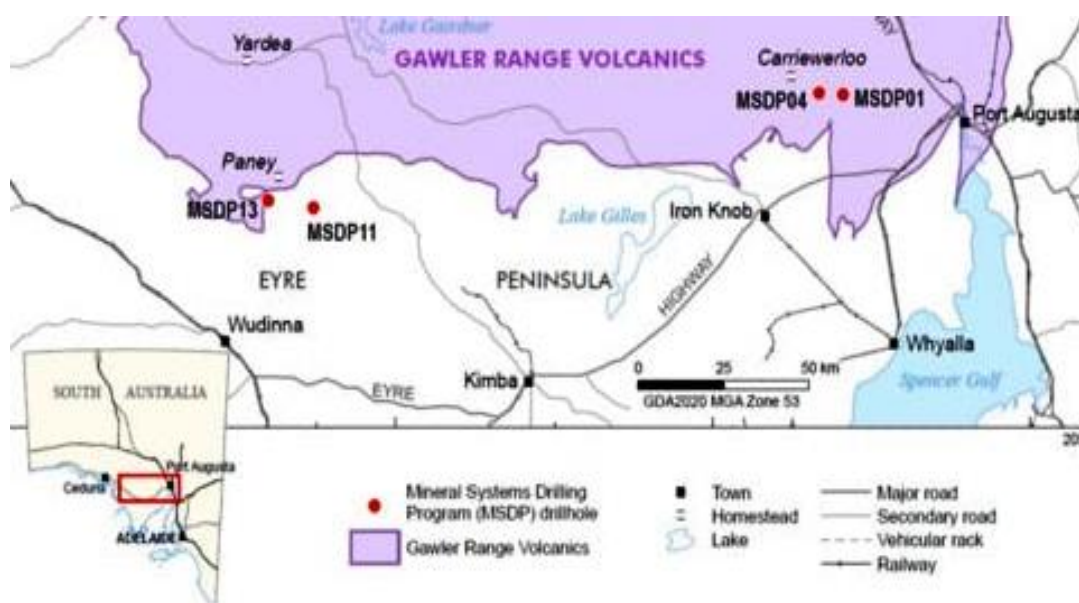


Рис. 1. Расположение буровых скважин MSDP 01, 04, 11 и 13 для программы бурения Mineral Systems, южные хребты Гоулер, Южная Австралия.

3.2.1. Методы.

Спектральные данные были собраны с помощью автоматизированной системы NuLogger™, которая объединяет таблицу преобразования X-Y и спектрометр для сканирования рядов лотков с ядром примерно в спектральной области 400-2500 нм. Это система профилирования, которая собирает спектральные измерения вдоль центральной линии заданного ряда ядра, одновременно получая изображение RGB и высоту ядра с помощью лазера в месте расположения образца. Изображения используются для текстурного анализа, поле зрения диаметром 10 мм распределяется вдоль трассы за счет перемещения таблицы преобразования X-Y. В результате общее поле зрения составляет 10×14 мм для одного спектра или 10×18 мм при усреднении последовательных пар.

Каждый спектр отражения обрабатывается с помощью простого процесса, который сначала извлекает особенности спектра отражения и сохраняет их в глобальном наборе данных для дальнейшей обработки и анализа. Длины волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N$ укажут местоположение самых глубоких, вторых по глубине, третьих и N^{th} особенностей глубочайшего поглощения, $D_1, D_2, D_3, \dots, D_N$ и $W_1, W_2, W_3, \dots, W_N$ указаны соответствующие глубины и ширины.

Следует отметить, что термин глубина относится к топографическому выступу данного объекта, если не указано иное. Рельефный выступ - это глубина D_N объекта на длине волны λ_N относительно самой нижней линии контура, окружающей его, но не содержащей более высокого объекта внутри него. Чтобы избежать путаницы, термин "топографическая заметность" с этого момента будет относиться к глубине объекта. Это эквивалентно использованию седловидного расположения каждого объекта для определения его протяженности и является мерой независимости объекта. Аналогичным образом, ширина представляет собой значения полумаксимума по всей ширине (FWHM) для данного поглощающего объекта. Начальное местоположение, глубина и ширина поглощающих объектов рассчитываются с использованием процедуры "find_peaks" из библиотеки обработки сигналов Python SciPy и применяется дальнейшее простое квадратичное уточнение из 3 пунктов для определения истинной длины волны объекта.

В данном исследовании использовался диапазон длин волн коротковолнового инфракрасного диапазона (SWIR) от 2050 до 2450 нм. Эта часть SWIR легко доступна с помощью широко используемых портативных спектрометров, сканеров керн, а также приборов дистанционного зондирования. Особенности поглощения в диапазоне длин волн SWIR в основном представлены комбинацией полос основных характеристик растяжения и изгиба, связанных с гидроксидом, и обертонов основных характеристик растяжения, связанных с карбонатом. Номинально безводные силикаты, такие как кварц и полевой шпат, не будут проявлять признаков поглощения в диапазоне длин волн SWIR. Краткое описание основных характеристик поглощения приведено в таблице 1. Показаны только минералы, которые присутствуют в исследуемой области. Нижнее и верхнее положения длин волн приведены только для полос поглощения, где в этом исследовании обсуждаются соответствующие изменения состава. В противном случае указывается предполагаемое центральное местоположение. Белая слюда включает иллит и серицит, а также N_3CO_3 — асимметричный участок CO_3 .

Краткое описание основных характеристик поглощения минералов.

Mineral Species (Examples)	Assignment of Absorption	Lower Limit (nm)	Upper Limit (nm)
kaolinite	n + d(Al)2OHo		2159
kaolinite	n + d(Al)2OHi		2209
muscovite, phengite, paragonite	n + d(Al, Mg, Fe ²⁺ , ...)2OH	2185 ([VI]Al-rich)	2215 ([VI]Al-poor)
chlinochlore, chamosite, ripidolite	n + d(Mg, Fe ²⁺ , ...)2OH	2248 (Mg-rich)	2261 (Fe ²⁺ -rich)
biotite, annite, phlogopite (only when Al ^{VI} is present)	n + d(Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al)2OH	2248 (Mg-rich)	2259 (Fe ²⁺ -rich)
talc	n + d690 cm ⁻¹ (Mg)3OH		2279
talc	n + d650 cm ⁻¹ (Mg)3OH		2300
tremolite, actinolite	n + d690 cm ⁻¹ (Mg)3OH	2296 (Mg-rich)	2318 (Fe ²⁺ -rich)
tremolite, actinolite	n + d650 cm ⁻¹ (Mg)3OH	2318 (Mg-rich)	2338 (Fe ²⁺ -rich)
ankerite, calcite, dolomite, magnesite, siderite	3n3CO ₃	2312 (Mg-rich)	2340 (Ca only)
chlinochlore, chamosite, ripidolite	n + d(Mg, Fe ²⁺ , ...)3OH	2331 (Mg-rich)	2358 (Fe ²⁺ -rich)
muscovite, phengite, paragonite	n + d(Mg, Fe ²⁺ , ...)3OH	2348 ([VI]Al-rich)	2366 ([VI]Al-poor)
biotite, annite, phlogopite	n + d(Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al)2OH	2320 (Mg-rich)	2350 (Fe ²⁺ -rich)
biotite, annite, phlogopite	n + d(Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al)2OH	2377 (Mg-rich)	2390 (Fe ²⁺ -rich)
talc	n + d515 cm ⁻¹ (Mg)3OH		2380
tremolite, actinolite	n + d515 cm ⁻¹ (Mg)3OH	2382 (Mg-rich)	2406 (Fe ²⁺ -rich)

Выделение признаков.

Метод извлечения признаков из гиперспектрального набора данных выполняется следующим образом:

1. Определение интересующего диапазона длин волн (SROI). SROI определяет регион, из которого будут извлечены объекты, если они существуют.
2. Определение максимального количества спектральных объектов (NSF), которые должны быть сохранены для использования в последующих частях метода.
3. Для каждого спектра отражения:
 - (1) Выполнение преобразования коэффициента корпуса (HQ) в SROI, чтобы $HQ(\lambda) = R(\lambda)/R_H(\lambda)$ где $R_H(\lambda)$ измеренная отражательная способность при длине волны $R_H(\lambda)$ коэффициент отражения корпуса при той же длине волны.
 - (2) Расчет спектра отражения HQ глубина (HQ_D) например, $(HQ_D\lambda) = 1.0 - (HQ\lambda)$.
 - (3) (Необязательно) Использование $R_H(\lambda)$, рассчитанные на предыдущем шаге, для преобразования удаления оболочки в SROI, т.е., $HR_D(\lambda) = R_H(\lambda) - R(\lambda)$ и нахождения максимального HR_D .
 - (4) Если HR_D превышает заданное пользователем значение для самого глубокого объекта, переход к следующему шагу, в противном случае сохранение нулевого результата и переход к следующему спектру отражения.
 - (5) Использование $HQ_D(\lambda)$ для определение спектральных объектов, глубины залегания объектов и значений FWHM с помощью процедуры поиска пиков SciPy.

(б) Для каждого объекта поглощения, найденного в 3d:

(а) Оценка длины волны поглощающего признака λ с использованием 3-полосной полиномиальной подгонки.

(б) Сохранение длины волны объекта λ , глубина объекта D и ширины объекта W каждого соответствующего поглощения, обнаруженного в SROI, в массиве (массивах), который сортируется в порядке убывания глубины по мере его создания для данного гиперспектрального образца, например, в одном массиве $[(\lambda_1, D_1, W_1), (\lambda_2, D_2, W_2), \dots, (\lambda_N, D_N, W_N)]$.

Параметры базового уровня, используемые для выделения признаков и кластеризации исследованных гиперспектральных наборов данных, приведены в табл. 2.

Табл. 2.

Параметры, используемые для выделения объектов и кластеризации спектральных наборов данных

SROI	NSF	Minimum HR_D of the Deepest Feature	Clustering Dimension (CD)	Minimum Cluster Size (MCS)	Minimum Number of Samples (MNS)	Minimum Strength of Cluster Membership (SCM)
2050–2450 nm	2	1%	2	200	150	0.6

Как правило, было обнаружено, что 2-4 спектральных объекта в диапазоне длин волн 2050-2450 нм адекватно описывают плотный гиперспектральный набор данных. В этом исследовании NSF ограничено максимальным значением 2 в пределах 2050-2450 нм SROI с единственным примером NSF = 3. Поскольку особенности одного спектра отражения представлены уменьшением глубины объекта, чем больше количество сохраненных объектов, тем выше ожидаемый уровень шума при меньших поглощениях.

На рисунке 2 показан спектр отражения в области длин волн 2050-2450 нм и соответствующий коэффициент хала $HR_D(\lambda)$ (оранжевый) и $HR_D(\lambda)$ (зеленый) после удаления фона. Местоположение 5 различных объектов, определенных процедурой поиска пика SciPy, показано красными маркерами. Зарегистрированные глубины каждого из 5 объектов показаны черной вертикальной линией, но следует отметить, что на очень малых глубинах вертикальная линия неразличима, и, таким образом, можно различить только две из пяти линий глубины.

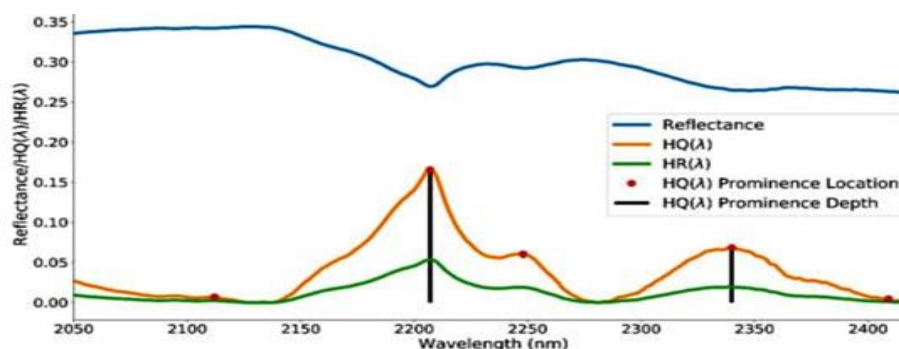


Рис. 2. Спектр отражения (синий) и коэффициент $HR_D(\lambda)$ (оранжевый) и $HR_D(\lambda)$ (зеленый)/

Местоположение 5 различных объектов показано красными маркерами, а глубина двух крупнейших объектов показана черными вертикальными линиями. Следует отметить, что на очень малых глубинах вертикальная линия неразличима.

Хотя шаг (3) является необязательным, он является полезным средством определения маски в соответствии с абсолютной глубиной отражения самого глубокого объекта в спектре. Следует отметить, что, если набор данных состоит из темного материала (альbedo отражения примерно менее 10% в SWIR) или не содержит каких-либо заметных признаков поглощения в SROI, метод выделения признаков просто зашумит и внесет путаницу в анализ без какой-либо фильтрации.

В этом исследовании минимально допустимые HR_D глубина самого глубокого объекта, который рассматривается далее, составляет 1%. Также следует отметить, что процедура поиска пика SciPy может также выполнять маскировку возвращаемых объектов на основе глубины объекта, если пользователь того пожелает. Это означает, что будут возвращены только те пики, глубина которых превышает требования пользователя. В этом исследовании минимальное значение глубины не устанавливалось.

На этом этапе спектральные объекты были извлечены из SROI, и их содержимое может быть использовано для дальнейшего изучения набора данных. Хотя для присвоения меток кластеров используются длины волн объектов, отсортированных по глубине, отмечается, что также возможно группирование по ширине объектов.

Кластеризация

Вторым компонентом рабочего процесса извлечения объектов является кластеризация. В этом исследовании используется алгоритм иерархической кластеризации на основе плотности (HDBSCAN). Алгоритм HDBSCAN не требует количества ожидаемых кластеров перед внедрением, не накладывает форму на кластеры, имеет класс шума и не требует радиуса поиска, такого как его предшественник DBSCAN, что позволяет по-прежнему кластеризовать области с различной плотностью.

Кроме того, HDBSCAN также имеет степень принадлежности к кластеру (SCM) для каждой точки в кластере. Этот параметр можно использовать для уточнения результатов и обеспечения дополнительной фильтрации путем установки минимальной вероятности для любых точек данных, которым присвоена метка кластера и которые не классифицируются как шумовые.

Кластеризация выполняется с использованием извлеченных длин волн, используемых в качестве входных объектов модели, и с выбором пользователем требуемого количества длин волн извлеченных объектов. Для целей данного исследования для формирования кластеров используются 1-я и 2-я по глубине длины волны, однако можно использовать

более высокие порядки с оговоркой, что неизбежно увеличивающаяся разреженность данных будет влиять на качество кластера по мере уменьшения глубины залегания более мелких объектов.

Вычисление медианы, или среднего спектрального отклика (MSR) (на выбор пользователя) для каждого кластера позволяет определить минеральный состав этого кластера, что, в свою очередь, позволяет спектрально представить набор данных общим количеством кластеров, а не исходным общим количеством спектров отражения. На рисунке 2 в иллюстративных целях показаны результаты применения рабочего процесса к плотному гиперспектральному набору данных и построения 1-го, 2-го и 3-го самых глубоких объектов (вверху слева). Цвет длин волн объектов показывает распределение объектов по кластерам, определенное HDBSCAN, когда для кластеризации используются три самых глубоких объекта.

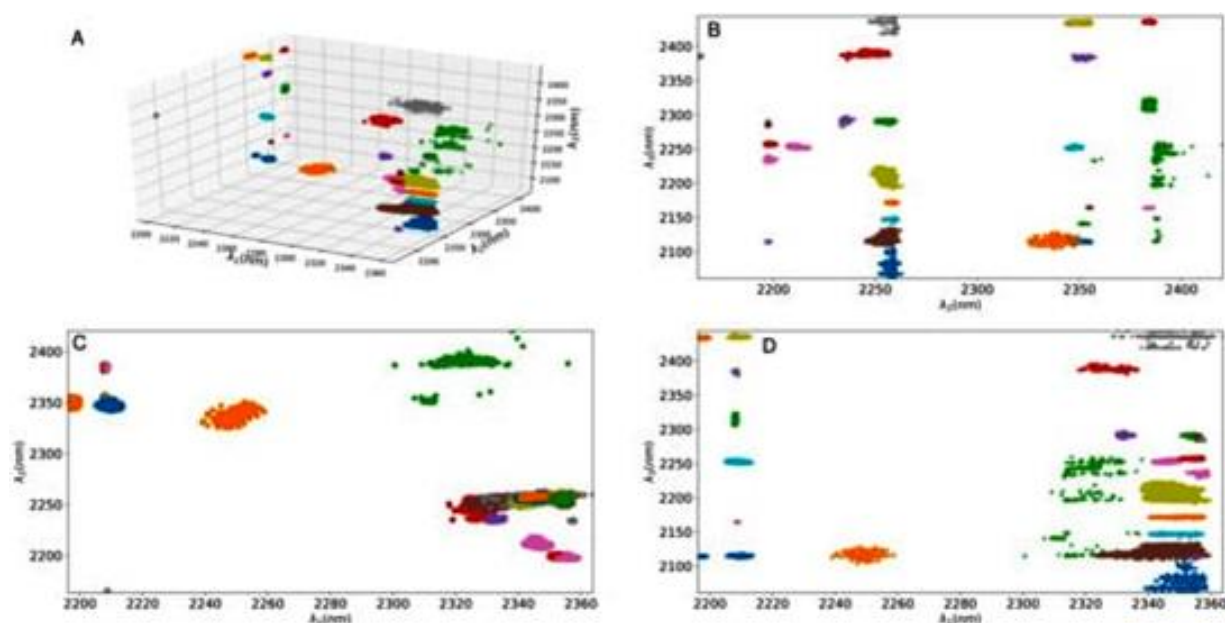


Рис. 3. Извлечение глубоких, вторых и третьих по глубине объектов исчезновения в спектральной области 2050-2450 нм спектрального набора данных и кластеризация.

(А). Разные цвета предназначены для выделения различных кластеров в трехмерном пространстве.

Наложение различных комбинаций объектов друг на друга демонстрирует спектральное распределение выделенных объектов. (С) - наибольшая по сравнению со второй по глубине длинами волн объектов, (В) - вторая по сравнению с третьей по глубине длинами волн объектов и (D) - первая по сравнению с третьей.

Часто бывает, что несколько кластеров представляют одни и те же минеральные комплексы. Этот эффект обусловлен тем, что глубины тех же самых комплексов возвращаются в другом порядке. Для определения потенциала объединения кластерных назначений могут быть использованы дополнительные меры сходства.

3.2.2. Данные

К каждому керну MSDP прилагается журнал литологии скважины, собранный полевым геологом. Литологические сводки включены в результаты (рис. 4, 5, 6, 7 и 8), чтобы продемонстрировать общее соответствие литологии, зарегистрированной геологом,

но также выделить минеральные комплексы, которые не были выделены при визуальном каротаже керна скважин.

Хотя наблюдается большее количество комплексов, которые могут быть объединены, график распределения в среднем правом углу показывает большее количество деталей по сравнению с зарегистрированной геологом литологией внизу справа.

MSDP 01 - керн от поверхности до 1116,8 м, при этом выветривание простиралось до 21,7 м, и пересекает сильно выветрившиеся четвертичные глины, неопротерозойский песчаник, сланец и доломит переменной степени выветривания, прежде чем пересечь толщу, состоящую из кислых и мафитовых лав и вулканокластических образований мезопротерозойских вулканов хребта Гоулер.

В кислых вулканических интервалах преобладают кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат с переменным содержанием натриевого плагиоклаза (альбита). Базальтовые образования в пределах буровой скважины состоят из ряда потоков лавы и небольших вулканокластических образований. В минералогии преобладают полевой шпат (олигоклаз и альбит), пироксен (665,15–964,2 м) и продукты изменений, хлорит и карбонат. Вулканогенно-кластические образования, как правило, более измененные, и в основании верхнего базальта (307-370 м) первичные минералы значительно изменены до хлорита и фенгита. Предполагается, что очень крупные кристаллы плагиоклаза (до 40 мм) на глубине 142-195 м были включены в основной расплав в виде ксенокристаллов.

Изменение минералов в MSDP 01 варьируется по интенсивности от слабой до умеренной в зависимости от объекта и считается результатом регионального изменения, а не события минерализации. Изменения в кислых вулканических образованиях характеризуются слабо селективным фенгитом и слабым хлоритом (составы Fe и Fe-Mg), в основном затрагивая вкрапленники полевого шпата. Базальтовые образования содержат хлорит от слабого до умеренного распространения и обильные везикулы, заполненные карбонатом. Очень слабые повсеместные изменения гематита распространены в пределах MSDP 01, но их интенсивность увеличивается ниже 1095 м, что связано с изменением литологии.

Буровая скважина MSDP 04 - керн от поверхности до 843,9 м и пересекает выветрившийся четвертичный ил, трахидацитовую лаву различной степени выветривания, базальт, вулканокластик и риолит вулканитов хребта Голлер, прежде чем закончиться мелкозернистой или крупнозернистой дайкой долерита. Высокая степень повсеместного выветривания простирается до 12,6 м, после чего она уменьшается и концентрируется вдоль трещин с гетитовым и глинистым заполнением. Представляют интерес различные фации в пределах общей базальтовой толщи от 340 до 437,2 м. Фации включают лаву,

вулканокластик и аргиллит. Примерно 22 м матовой вулканической брекчии залегают над матовой лавой на высоте 342,75–364,4 м.

Изменения в пределах буровой скважины, как правило, незначительны и не связаны с минерализацией. Зоны изменения гематит–серицит-хлорита слабой или средней интенсивности встречаются на контактах основных блоков. Базальтовые образования содержат слабые, от повсеместных до неоднородных, изменения хлорита и заполненные карбонатом миндалины.

Буровая скважина MSDP 11 - керн от поверхности до 498,2 м и пересекает кайнозойские аллювиальные илы и гравий до 26,9 м, прежде чем проникнуть в различные литологические слои фундамента. К ним относятся порфириновые кислые интрузивы, мелкозернистые и крупнозернистые метадиорит и метагранит, пегматит, богатый магнетитом магнезиальный скарн, известково-силикатный и авгеновый гнейсы. Метадиоритные образования содержат обычную первичную роговую обманку и вторичный биотит. Порфиново-кислые отложения обычно имеют слабоселективные изменения серицита (мусковита) и хлорита. Редкие вкрапления пирита, сфалерита, галенита и халькопирита заметны по всей буровой скважине, но более распространены в верхнекельзитово-порфировой толще (~50-80 м) и интервалах скарна.

Метадиоритные блоки содержат слабые или сильные повсеместные изменения хлорита. Хлоритовые изменения в основном промежуточные по составу (Fe-Mg), однако есть зоны с преобладанием Mg-хлорита (190-208 м; 288-308 м; 445-455 м). Метагранитные образования содержат слабые изменения мусковита. Вблизи скарна тонкие интрузивы метагранита обычно имеют магнетитовые зазубрины. В пределах скважины развиты зоны скарна, в которых содержится массивный магнетит, а также второстепенный гематит и незначительный пирит. Минералогия скарнов включает амфибол (тремолит, эденит, актинолит, роговую обманку), серпентин (лизардит, антигорит), тальк, хлорит, пироксен (диопсид), биотит, гранат и кварц, что характерно для частично восстановленного магнезиального скарна. Гнейс в основании скважины имеет слабые повсеместные изменения гематита, слабые неоднородные изменения серицита (мусковита) и прорезан несколькими интенсивными кремнеземно-серицитово-пиритовыми зонами, которые содержат повышенные значения Ag.

Буровая скважина MSDP 13 - до 502,4 м и пересекает 18,1 м кайнозойского илистого песка и гравия, прежде чем проникнуть в метапесчаник, известково-силикатный минерал с различной степенью милонитизации, а затем в визуально и химически отчетливый метаосадочный блок у основания буровой скважины. Пересеченные участки сильно подвержены выветриванию (до 53 м) и умеренно или слабо подвержены выветриванию (до

60,3 м). Все литологии демонстрируют различную степень деформации. Известково-силикатная литология сильно деформирована и была изменена по сравнению с их первоначальным составом на пироксен (диопсид, авгит), волластонит, пренит, кварц, незначительный хлорит (богатый Fe >Fe-Mg), эпидот и мусковит, следы граната (андрадит) и редкий кальцит. Кварцевые будины распространены в пределах известково-силикатных образований и образуются в милонизированных зонах.

В изменениях внутри метапесчаников преобладают слабый или сильный хлорит (состав от промежуточного до богатого железом), слабый или сильный кремнезем и слабый серицит (преимущественно мусковитовый). Блок ниже 492,8 м содержит амфибол (актинолит, тремолит), пироксен (диопсид), биотит и хлорит от слабой до сильной интенсивности (промежуточный состав и обогащение Mg) и серицит (мусковит) с изменениями. Незначительная минерализация меди и основных металлов связана с узкими зонами брекчии (433-440 м и ~460 м). Жилы кварца±хлорит-пирита распространены в метапесчаниках и могут иметь ширину до 10 мм. В прожилках известково-силикатных блоков преобладают кальцит, кварц и хлорит.

3.2.3. Результаты.

Представлены результаты предлагаемого рабочего процесса для кернов четырех скважин, описанные в предыдущем разделе. Интересующая область длин волн сохраняется в виде завихрения в диапазоне 2050-2450 нм, и поглощений, присутствующих в различных гиперспектральных наборах данных. Следует отметить, что образцы, классифицированные как шумовые на этапе кластеризации, или результаты с SCM менее 0,6, не включены в приведенные ниже рисунки.

В каждом случае литология скважины, зафиксированная геологом, наносится на график в сочетании с результатами. Хотя область длин волн SWIR ограничена поглощениями, определяемыми изменяющимися минералами, показано, что можно найти хорошее соответствие между результатами и зарегистрированной литологией. Если не указано явно, используются параметры, приведенные в таблице 1.

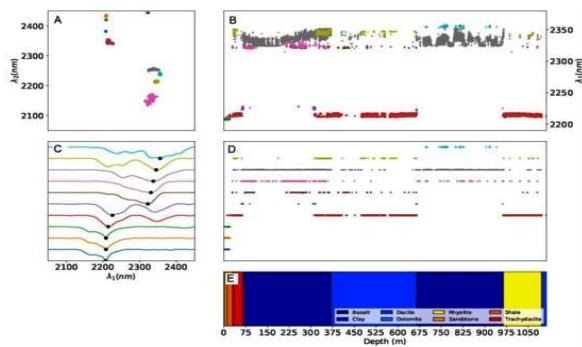


Рис. 4

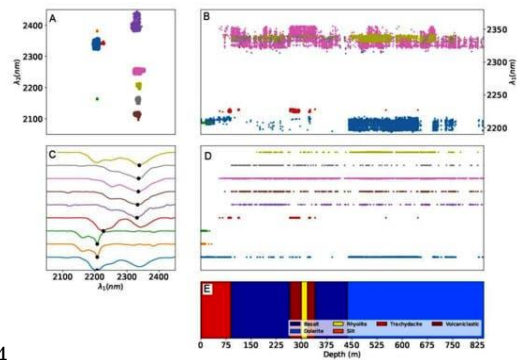


Рис. 5

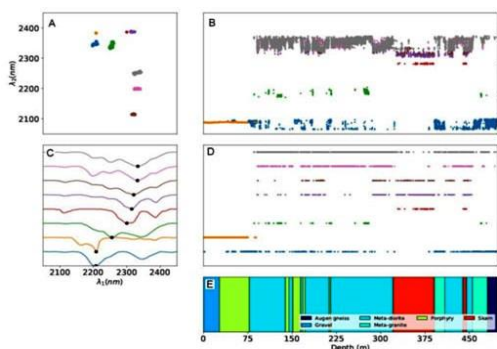


Рис. 6

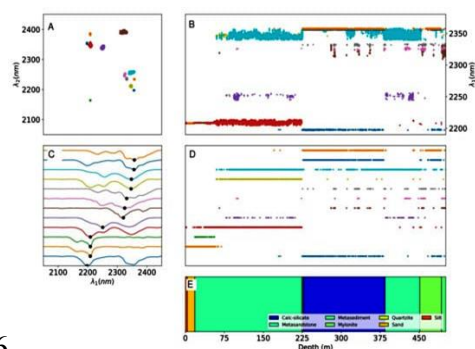


Рис. 7

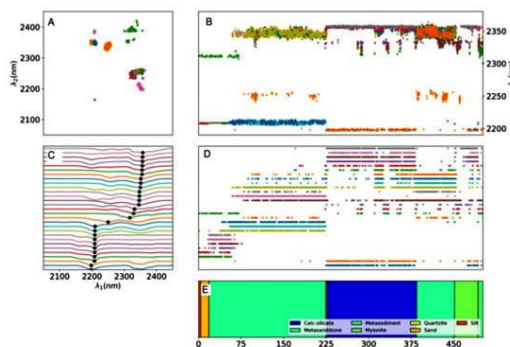


Рис. 8

Рис. 4, 5, 6, 7, 8. Примеры местоположения извлеченных объектов с наибольшей длиной волны 1-го и 2-го уровней в спектральной области 2050-2450 нм набора данных MSDP04 (А), самый глубокий объект в скважине в зависимости от глубины скважины (В). (С) показаны рассчитанные комплексы MSR для каждого из кластеров в верхнем левом углу, в то время как график (D) показывает распределение этих комплексов в скважине, а (E) - литологические данные, зарегистрированные геологами.

Рисунки 4, 5, 6 и 7 отображаются в том же порядке, что и:

А. Вверху слева: Самая глубокая извлеченная длина волны λ_1 (по оси x) в зависимости от второй по глубине извлеченной длины волны λ_2 (по оси y) выделены кластерами, как определено HDBSCAN.

В. Вверху справа: глубина выборки (по оси x) в зависимости от наибольшей длины волны (по оси y), выделенной кластером, как определено HDBSCAN.

С. Слева посередине: рассчитанный средний спектральный отклик (MSR) для данного HDBSCAN со смещением, примененным к оси y для отображения.

Д. Справа посередине: глубина выборки (по оси x) выделена кластером, как определено HDBSCAN, с тем же смещением по оси y, равным С.

Е. Внизу справа (E): Глубина зарегистрированной литологии.

Дополнительно следует отметить, что все подзаголовки В, D и E имеют одну и ту же ось x, в то время как подзаголовки С и D имеют одну и ту же ось y, а подзаголовки А и С имеют одну и ту же ось x. Оси y для А и В не являются общими. Черные точки на подзаголовках С обозначают местоположения объектов с наибольшей длиной волны для этого кластера. Как отмечалось ранее, MSR различных кластеров могут быть эквивалентны из-за порядка глубины залегания объектов, однако на данном этапе не предпринимается попыток объединить кластеры.

MSDP 01.

Применение к гиперспектральному набору данных MSDP01 дает 10 кластеров скоплений (рис. 4). Следует отметить, что область “глина” на рисунке 4Е находится на самом верху буровой скважины и, как таковая, фактически не наблюдается на рисунке 4Е. Пространственное распределение классифицированных объектов в скважине определяет области, которые в целом соответствуют визуально зарегистрированным литологическим единицам. Отчетливые спектральные сигнатуры в диапазоне длин волн от 2050 до 2450 нм (три самых низких класса, окрашенных средне-синим, оранжевым и зеленым цветами на рисунке 4 связаны с кайнозойским реголитом и неопротерозойскими осадочными образованиями, подверженными переменному выветриванию, перекрывающими мезопротерозойскую вулканическую литологию. В соответствующих спектрах отражения преобладают минералы группы каолина, что определяется по объединенному поглощению 2160 и 2200 нм.

В вулканических литологиях, несмотря на то, что метод выделения признаков применяется к относительно узкому диапазону длин волн, основные элементы (например, базальт) отличаются от кислых и промежуточных элементов (например, риолит, трахидацит, дацит). В спектрах вихревого отражения риолита на глубине от 950 до 1100 м преобладает белая слюда.

Появление отчетливых особенностей поглощения и незначительных сдвигов длин волн отдельных объектов выявляет некоторые изменения в аналогичных зарегистрированных литологиях. Например, добавление отчетливого кластера с особенностями поглощения при 2230 нм, 2280 нм и очень широкой особенностью с центром при ~ 2356 нм, показанной светло-синим цветом, идентифицирует обилие пренита в нижних базальтах на глубине от 680 до 950 м по сравнению с верхними базальтами (рис. 4). Пренит является обычным компонентом регионально метаморфизованных пород и ограничен нижними слоями базальта, что предполагает либо различные первичные минеральные ассоциации двух базальтовых блоков, либо разную степень метаморфического наложения.

Различия между зарегистрированной литологией и результатами выделения признаков отмечены и обнаружены, например, в даците (369-665 м), где наблюдается разрыв в самом глубоком элементе примерно на расстоянии 400-475 м, который не был идентифицирован визуально в литологическом журнале. Это может не означать минералогических изменений, гарантирующих четкую литологию, но идентифицирует существенное изменение, которое предупреждает пользователя о регионе, требующем дальнейшего изучения. Наблюдение спектров отражения MSR в разрыве указывает на присутствие

карбонатов и/или листовых силикатов (например, хлорита, биотита, белой слюды), на что указывает сильное поглощение в диапазоне длин волн от 2320 до 2360 нм, и, вероятно, связано с изменением минералов или увеличением карбонатных прожилков в этом регионе.

MSDP 04

Применение к гиперспектральному набору данных MSDP04 дает девять кластеров скоплений (рис. 5), которые, как правило, идентифицируют литологические контакты по разрывам наблюдаемых объектов, выделяя несколько мест основных изменений скоплений и литологических границ. Распределение кластеров в скважине (рис. 5Б) предполагает наличие каолинита (сильное поглощение при 2160 и 2200 нм в оранжевых и зеленых спектрах отражения на рисунке 5, связанного с выветриванием до 35-40 м. Белая слюда, на которую указывает сильное поглощение в 2200 и 2350 нм, встречается сверху вниз примерно до глубины 75 м, которая отмечает границу с нижележащим базальтом.

Верхний уровень базальтовой толщи (90-270 м) характеризуется в результатах как область, где хлорит представляет собой основной минерал, изменяющий структуру (розовый спектр отражения на рисунке 5С. В некоторых интервалах белая слюда встречается вместе с хлоритом, о чем свидетельствует сильное комбинированное поглощение при длине волны около 2200 и 2250 нм (спектр отражения оливково-зеленого цвета на рисунке 5С. Область риолита (299-317 м) не видна сразу, но два вулканокластических образования по обе стороны от нее характеризуются сильным поглощением при ~ 2225 нм и выступом около 2250 нм (красный спектр отражения на рисунке 5С. Объединенные значения поглощения 2225 и 2250 нм потенциально указывают на то, что, поскольку оба объекта расположены очень близко друг к другу, положение длины волны в самой глубокой точке соответствующих объектов зависят друг от друга. То есть автоматически определяемое положение длины волны самого глубокого объекта (т. е. 2225 нм) смещается в сторону более длинных волн.

Верхняя часть толщи долерита (>437 м) отличается преобладанием спектров отражения, показывающих белую слюду ± хлорит (2200 и 2350 нм; спектры отражения оливково-зеленого цвета на рисунке 5С в MSR, что контрастирует с вышележащими базальтами, где хлорита больше, чем белой слюды. В отличие от литологического журнала, результаты выделяют несколько различных зон на основе отсутствия MSR mica (светло-голубые спектры отражения на рисунке 5С; между 650-690 и 760 м и далее, что предполагает изменения в сообществах измененных минералов или даже незначительные изменения литологии, которые не были выявлены при визуальном каротаже керна при бурении. В целом, SVIR-активные минеральные ассоциации, выявленные с помощью

автоматической кластеризации, подтверждают, что изменение хлорита и карбоната происходит гораздо менее интенсивно, чем в керне MSDP 01.

MSDP 11

Автоматизированная кластеризация гиперспектрального набора данных MSDP 11 позволяет получить восемь кластеров скоплений (рис. 6). Гравийные и верхнепорфировые отложения в первую очередь характеризуются присутствием каолинита (оранжевый MSR: комбинированные характеристики поглощения 2160 и 2200 нм), который виден от поверхности примерно на 75 м и соответствует интенсивному отпечатку выветривания на вмещающих литологических породах. Структура метадиорита эффективно определяется, в частности, с помощью спектров отражения, показывающих самые глубокие особенности при 2200, 2250 и 2350 нм, показанных в розовых и серых спектрах отражения на рисунке 6С. Разница между этими двумя кластерами заключается в том, что относительное содержание белой слюды и хлорита часто чередуется. Участки с более высоким содержанием белой слюды по сравнению с содержанием хлорита демонстрируют более заметный признак поглощения 2200 нм (т. е. розовые спектры отражения), тогда как участки с более сильными изменениями хлорита демонстрируют более интенсивный признак поглощения 2250 нм (т.е. серые спектры отражения).

Порфировые образования на глубине примерно 150 м и метагранит не демонстрируют сильного поглощения при 2250 нм, а только сильное поглощение при 2200 и 2350 нм, что позволяет предположить, что белая слюда является преобладающим минералом изменения вместо хлорита. Это согласуется с тем фактом, что белая слюда является типичным минералом изменений в богатых полевым шпатом литологиях, таких как кислый порфир и метаграниты. Изменения хлорита более заметны в матовых породах.

Блок скарнов (320-380 м) хорошо представлен и отличается наличием спектров отражения, относящихся к амфиболу и/или тальку (например, красный MSR; самые глубокие элементы при ~ 2300 нм и ~ 2380 нм), а также виден для меньшего блока скарнов около 450 м. Присутствие талька может указывать на богатый Mg предшественник в основных частях скарна. Амфибол и тальк не обнаружены ни в одном из кластеров в кернах MSDP 01 и MSDP 04.

MSDP 13.

Применение автоматической кластеризации к гиперспектральному набору данных MSDP 13 дает 12 кластеров скоплений (рис. 7), показывающих несколько различных границ. Участки песка/ила (0-18,1 м), пересекающиеся в верхней части керна, можно различить по комбинации кластеризованных спектров отражения, в которых преобладает каолинит (зеленый и оранжевый MSR) и белая слюда (красный MSR на рисунке 7С.

Неглубокая, но отчетливая особенность поглощения 2250 нм в красных спектрах отражения предполагает присутствие хлорита вплоть до поверхности, что указывает на то, что выветривание, наблюдаемое в керне MSDP 13, намного менее интенсивно, чем в других кернах скважины, поскольку хлорит очень восприимчив к выветриванию в другие листовые силикаты, содержащие Mg/Fe, такие как вермикулит. Однако, при сравнении результатов кластеризации MSDP 13 при бурении на основе только двух самых глубоких объектов с результатами кластеризации на основе трех самых глубоких объектов, описанных ниже, последняя классификация не показывает каких-либо признаков поглощения на длине волны 2250 нм выше глубины около 50 м (рис. 8). Это говорит о том, что кластеризация, основанная только на двух признаках, недостаточна для определения границы между коренной породой и реголитом в керне MSDP 13.

Содержание хлорита увеличивается ниже глубины около 75 м, о чем свидетельствует сильное поглощение, связанное с хлоритом, на длине волны около 2250 нм в MSR оливкового и светло-голубого цветов. Широкий диапазон длин волн элемента поглощения 2200 нм в красном MSR-диапазоне, отображаемого в метаосадочных единицах (рис.7А), предполагает частые изменения состава белых слюд в отношении их содержания Al (табл. 1). Верхний блок метапесчаников (60-225 м) характеризуется содержанием хлорита и/или белой слюды. Это контрастирует с нижним блоком метапесчаников (384-451 м), который содержит значительно меньше слюды. Также отмечено, что в нижней части блока метапесчаников наблюдаются меньшие пространственные области в меньших группах, соответствующих серому, розовому и коричневому MSR с глубинными элементами 2310, 2320 и 2330 нм соответственно.

Известково-силикатная толща (226-384 м) хорошо определяется по белой слюде (темно-синяя MSR на [рисунке 7С](#)) ± содержанию хлорита (светло-синяя MSR на [рисунке 7С](#)), что очень похоже на милонизированную известково-силикатную толщу на глубине 451 м. Подобно нижним базальтам в керне MSDP01, добавление отчетливого кластера с особенностями поглощения при 2230, 2280 нм и очень широкой особенностью с центром при ~ 2356 нм, показанной оранжевым цветом ([рисунком 7](#)), указывает на обилие пренита. В отличие от его присутствия в базальте, пренит в керне MSDP13 часто ассоциируется с белой слюдой, о чем свидетельствует добавленное сильное поглощение 2200 нм в верхнем синем MSR.

Наконец, на рисунке 8 показаны результаты применения трех самых глубоких объектов для формирования кластеров, в отличие от только двух самых глубоких, как в предыдущих примерах. Из-за большего количества идентифицированных кластеров границы различных регионов более выражены, а подмножества соответствующих

основных литологий различаются более подробно. Например, кальцилаты, визуально зарегистрированные на глубине от 225 до 380 м, имеют четкие интервалы, например, от 320 до 330. Последний интервал может быть выделен на основе незначительных изменений относительной интенсивности объектов с длиной волны 2200, 2250 или 2350 нм, которые не улавливаются при рассмотрении только положения длины волны двух объектов с наиболее интенсивным поглощением. Стоит отметить, что в данном случае изучение спектров отражения в отдельных кластерах показывает, что многие MSR являются репрезентативными для сходных комплексов, отличающихся только медленно меняющейся глубиной длины волны.

3.3. Рудный район Бред-Сакарэмб (Румыния).

Медно-золотая минерализованная система Болкана расположена в металлогеническом районе Бред-Сакарэмб в пределах Золотого четырехугольника в горах Южный Апушень, Румыния (рис. 8).

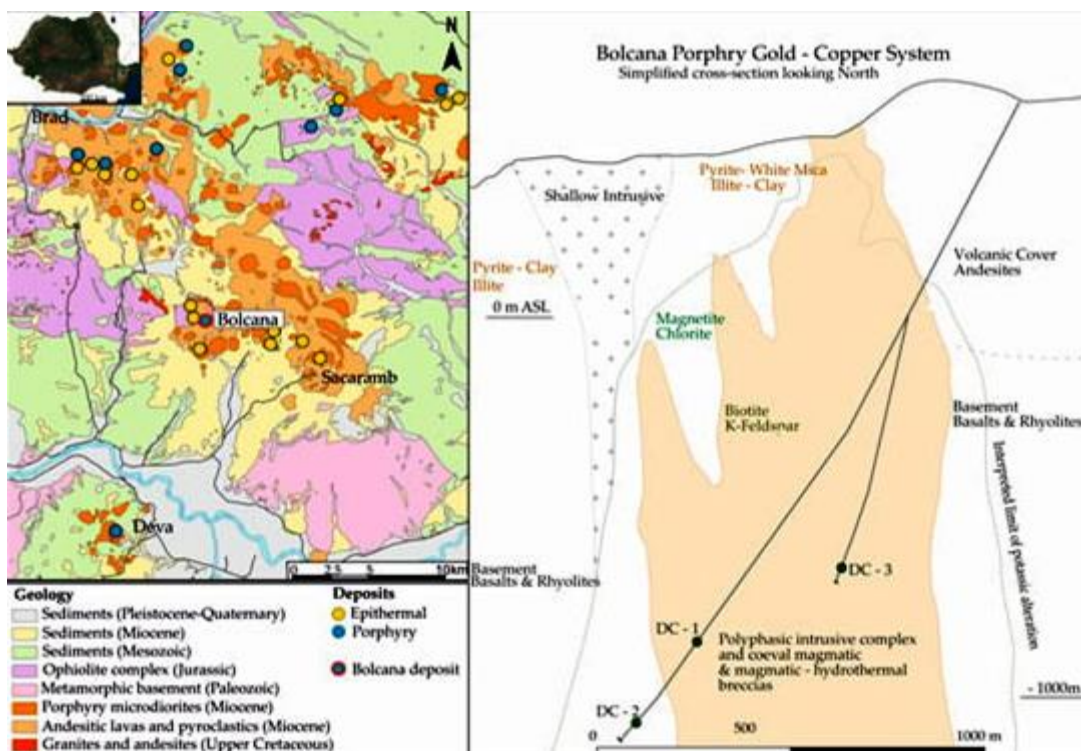


Рис. 8. Геологическая карта металлогенического района Бред-Сакарэмб (слева) и поперечный разрез Е–W в системе порфиров Болкана с указанием местоположения отобранных скважин (справа).

Золотой четырехугольник содержит около 20 месторождений порфирового типа и представляет собой крупнейшую в Европе эпитермальную провинцию Au-Ag-Te. Регион также является одной из важнейших в Европе порфировидных Cu-Au провинций. Минерализация в Золотом четырехугольнике обусловлена залеганием неогеновых вулканических пород, в основном между 14,9 и 9 млн лет назад. Основное направление распределения рудных залежей соответствует ESE-трендовой, правой системе сдвиговых

разломов. Здесь фундамент состоит из среднеюрско–нижнемеловых базальтовых андезитов, базальтовых лавовых потоков и пирокластики, а также нижнемеловых риолитов, перекрытых палеоценовыми и миоценовыми осадочными сериями. Неогеновые вулканические и субвулканические тела вторгаются в фундамент и палеоценовые осадочные образования.

Болкана представляет собой Cu–Au месторождение порфирового типа с соответствующими эпитермальными жилами, расположенными в микродиоритовом субвулканическом теле Болкана. Минерализация представлена халькопиритом, борнитом, халькоцитом, ковеллитом, пиритом, магнетитом, гематитом, молибденитом. Золото преимущественно присутствует в виде мелких включений в сульфидах меди. Минерализованное тело демонстрирует большое расширение на глубине, характеризующееся крупным калиевым ядром с широким переходом к натриево-кальциевым изменениям. Переход характеризуется присутствием хлорита в качестве основной фазы всепроникающих изменений.

3.3.1. Методы.

Характеристика ореолов изменений, как с точки зрения мощности, так и состава, имеет решающее значение для оценки стадии минерализации/изменения. Состав распространяющихся изменений и венозных ореолов также представляет собой показатель местоположения образца в минерализованной системе, а также ожидаемого состава жил с точки зрения минералогии руды.

Был использован метод «выращивания затравленной области», сочетающий анализ сходства и однородности оптических данных (разделение коротковолновых инфракрасных спектров и 3-полосных изображений в естественных цветах RGB) с картой границ для выделения кварцевых и карбонатных жил. Результаты охватывают извлечение предопределенных типов жил и не включают их ориентацию, которая для картирования и моделирования минеральной системы в стиле порфира была бы ключевым атрибутом.

За последние два десятилетия было предложено множество методов для извлечения линейных объектов из изображений. Наиболее часто используемые подходы основаны на алгоритмах обнаружения краев, которые идентифицируют неоднородности на изображениях в оттенках серого. Эти методы широко использовались для выделения структурных элементов, таких как морфология разломов и линеаментов, но часто их трудно применить для выделения структурных образований, таких как минерализованные жилы. Методы обнаружения краев плохо работают, когда края объекта гладкие (т. е. постепенный переход от ореола изменения жил к матрице) и очень чувствительны к шуму. Альтернативный подход основан на алгоритмах обнаружения гребней. В то время как

назначение детекторов краев заключается в выделении границы объекта, обнаружение гребней позволяет идентифицировать главную ось симметрии вытянутого объекта, используя кривизну, связанную с более яркими или темными компонентами на изображении в оттенках серого. Эти алгоритмы позволяют целенаправленно определять линейные компоненты изображения и широко используются в различных областях, таких как медицина и географическая информатика, для выделения криволинейных объектов, таких как кровеносные сосуды и дорожные или дренажные сети.

В этом исследовании разработан и протестирован рабочий процесс, который позволяет извлекать как минералогическую, так и структурную информацию из образцов керна. Подход сочетает в себе анализ гиперспектральных данных и методы обработки изображений. Рабочий процесс состоит из трех основных этапов: (1) извлечение конечных элементов и спектральное разделение, за которым следует (2) картирование минерализации и (3) выявление рудных жил. В результате получают карты минералов, иллюстрирующие распределение основных минеральных комплексов, и карты распределения жил, включая состав, расчетную распространенность и азимуты различных типов жил. Такого рода информация может стать ценным инструментом при ГРП. Для минерализации, находящейся в жиле, определение состава и плотности жил и оценка распространенности различных типов жил могут представлять собой ключевые параметры, которые будут использоваться при моделировании и оценке рудного тела.

Эффективность рабочего процесса оценивается на основе образцов, отобранных на порфирово-медно-золотом месторождении Болкана в Румынии. Образцы были взяты из типичных зон изменений на разных глубинах, чтобы продемонстрировать различный состав и структуру жил. Валидация достигается на основе минералогического анализа тонких срезов с высоким разрешением с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), оснащенной программным обеспечением Mineral Liberation Analyzer (MLA).

Предлагаемая методология включает параллельный рабочий процесс, состоящий из картирования минерализации с одной стороны и выделения линейных объектов (жил), с другой (рис. 9). Дополнительные инструменты используются для анализа конечных элементов, химического состава минералов и составления прогнозных карт.

Картирование минерализации.

Первый этап предлагаемого метода состоит в извлечении конечных элементов. Было протестировано несколько алгоритмов извлечения конечных элементов. Среди всех протестированных методов оказалось, что алгоритм N-Findr дает наилучшие результаты с текущим набором данных и, таким образом, используется в текущем исследовании. Этот метод предполагает, что N-объем, содержащийся в симплексе, образованном самыми

чистыми пикселями в наборе данных, больше, чем любой другой потенциальный объем, сформированный из других выбранных комбинаций.

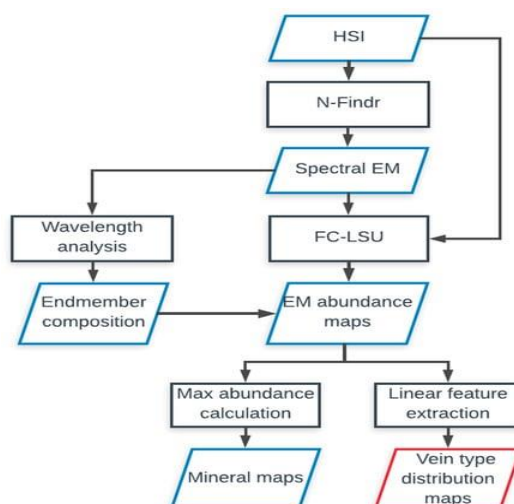


Рис. 9. Схематический рабочий процесс предлагаемой методологии (HSI = гиперспектральные изображения, EM = конечные элементы, FC-LSU = линейное спектральное смешение с полным ограничением).

Известно, что методы оценки виртуальной размерности используются для определения соответствующего количества конечных элементов в гиперспектральных данных. Была предпринята попытка реализовать эти методы. Однако результаты показали большее количество конечных элементов, чем минералов, фактически присутствующих в соответствии с предыдущими знаниями об образцах (петрографические наблюдения и данные валидации). Выбор трех конечных элементов для каждого из отображенных кернов оказывается целесообразным, учитывая вариабельность образцов. Затем спектры конечных элементов подвергаются анализу длин волн в различных диапазонах, чтобы идентифицировать основные встречающиеся SWIR-активные минералы, такие как белая слюда, минералы группы хлорита, гипс, биотит, флогопит, амфиболы и карбонаты. Неактивные фазы SWIR, такие как некоторые породообразующие минералы (например, кварц, полевой шпат, пироксены) или сульфиды, не могут быть идентифицированы в используемых спектральных диапазонах. С целью определения жил со специфическими ореолами изменений, состоящими преимущественно из минералов, активных SWIR были использованы датчики предоставляющие необходимую информацию. Выбранные минералы идентифицируются на основе глубины их специфических характеристик поглощения. Расположение минимумов в выбранных спектральных диапазонах указывает на присутствие или отсутствие определенного минерала, а также на относительные химические изменения в пределах определенных групп минералов.

Полученные конечные элементы используются для составления результирующих карт. Для этой цели используется метод линейного спектрального размешивания с полным ограничением (FC-LSU), основанный на рассмотрении линейного вклада каждого минерала

в пределах пикселя. Метод основан на гипотезе о том, что значимые доли конечных элементов должны соответствовать двум ограничениям: их сумма должна равняться единице, и они должны быть неотрицательными. Затем дробный вклад каждого конечного элемента рассчитывается путем инверсии линейной модели. После получения карт конечных элементов каждый пиксель классифицируется в соответствии с конечным элементом.

Выявление жил.

Был разработан подход, основанный на детекторе криволинейных структур Штегера. Этот метод позволяет извлекать следы жил из различных карт вместе с их истинными формами и протяженностью (рис. 10).

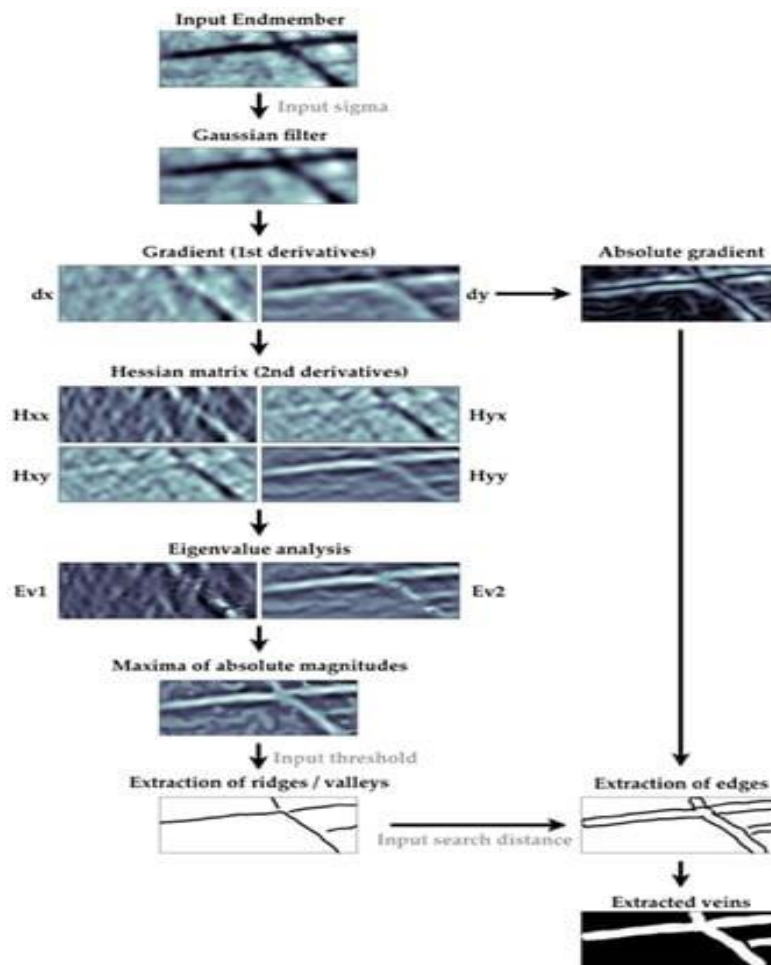


Рис. 10. Предлагаемый рабочий процесс извлечения жил.

Первый этап процесса извлечения жил состоит в определении точек максимальной кривизны на изображении. Они соответствуют специфической сигнатуре минерала или минеральной ассоциации, связанной с составом жил или ореолом изменения жил. Анализ кривизны изображения основан на собственных значениях матрицы Гессе. Матрица Гессеана 2×2 состоит из частных производных второго порядка входного изображения. Частные производные второго порядка определяются как свертка с производными фильтра

Гаусса в масштабе σ . Анализ собственных значений позволяет выделить основные направления и величину, на которую может быть разложена локальная структура второго порядка изображения. Каждому пикселю присваивается набор собственных векторов, таких как $|\lambda_1| \leq |\lambda_2|$. Линейные объекты характеризуются очень малой величиной λ_1 (идеально близкой к нулю) и большой величиной λ_2 . Точечные объекты будут показывать одинаковые величины λ_1 и λ_2 , а объекты без предпочтительных направлений или случайного изменения будут иметь низкие величины для обоих собственных векторов. Подход, разработанный Штегером [Используется 29], и это позволяет нам идентифицировать точки максимальной кривизны на изображении. Затем эти точки соединяются в линии с использованием рекурсивного подхода. Каждая линия строится путем определения точки с максимальной второй производной, а затем путем добавления соответствующих соседей к текущей линии. Выбор подходящего соседа основывается на расстоянии, а также разности углов между точками. Процедура повторяется до тех пор, пока не останется точек с кривизной выше определенного порога. Этот порог введен, чтобы избежать выделения “слабых” элементов. Края могут быть обнаружены с использованием абсолютного градиента, полученного из частных производных первого порядка. Сначала применяется фильтр Гаусса, чтобы удалить шумовую составляющую изображения. Однако для получения наиболее точной локализации краевых точек используется минимально возможный масштаб ($\sigma = 3$). Для каждой пары точек извлеченной линии расположены ближайшие максимумы абсолютного градиента вдоль ортогональной линии определенной длины, чтобы выделить контуры жил. В случае, если вблизи пары точек не обнаружено пиковых значений, положение кромки интерполируется на основе допустимых кромок для предыдущей и последующих пар.

Этот подход высокочувствителен к масштабу фильтра Гаусса, используемого в первую очередь для выделения осевых следов жил. Чтобы решить эту проблему, процедура повторяется для ряда параметров, а затем результаты объединяются, обеспечивая обнаружение как тонких, так и толстых жил.

3.3.2. Данные..

Для тестирования предлагаемого рабочего процесса были отобраны три образца керна (DC-1, DC-2 и DC-3), которые демонстрируют вариабельность с точки зрения повсеместных изменений и типов жил. Образцы керна были взяты из калийной, натриево-кальциевой и промежуточных зон медно-золоторудного месторождения Болкана. Образцы репрезентативны с точки зрения жил и типов изменений для большего интервала бурения (рис. 11). Три образца состоят из половины кернов. Проанализированные поверхности

имеют ширину 47 мм для всех образцов и длину около 290 мм. Керны были отобраны из интервалов однородного вида на основе визуальных наблюдений специалиста. При отборе проб также учитывалось наличие различных типов жил с точки зрения состава и мощности.

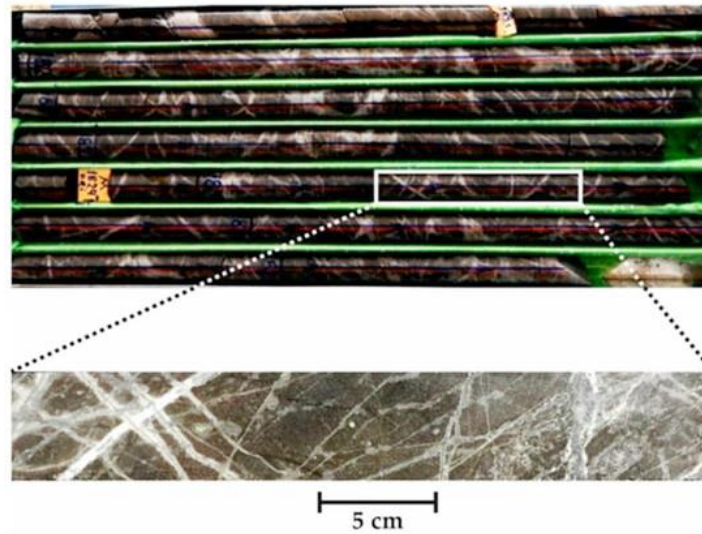


Рис. 11. Репрезентативный отбор образцов из однородных интервалов керна.

Гиперспектральное сканирование керна.

Гиперспектральные данные были получены с помощью сканера керна Sisurock (Spectral Imaging Ltd., Оулу, Финляндия), оснащенного гиперспектральным датчиком AisaFENIX VNIR-SWIR (Spectral Imaging Ltd., Оулу, Финляндия). Спецификация датчика и выбранные настройки приведены в таблице 3.

Табл. 3.

Технические характеристики и параметры настройки сканера керна Sisurock и гиперспектрального датчика AisaFENIX VNIR-SWIR.

Parameter	Value
Wavelength Range	VNIR 380–970 nm SWIR 970–2500 nm
Sampling Distance	VNIR 1.7 nm SWIR 5.7 nm
Number of Bands	450
Spectral Binning	VNIR 4 SWIR 1
Field of View (FOV)	32.3°
Samples	384
Frame Rate	15 Hz
Scanning Speed	25.06 mm/s
Integration Time	VNIR 15 ms SWIR 4 ms
Spatial Binning	VNIR 2 SWIR 1

Пространственное разрешение результирующих гиперспектральных сканирований составляет 1,5 мм/пиксель. Преобразование в коэффициент отражения выполняли с помощью программного обеспечения для сбора данных (LUMO Scanner версии 2018-5, Spectral Imaging Ltd., Оулу, Финляндия) с использованием эталонных панелей из ПТФЭ (>99% VNIR и >95% SWIR).

Для предварительной обработки сканы выбранных образцов керна были скорректированы и усреднены с помощью MERHySTo toolbox. Между датчиками VNIR и SWIR была применена коррекция для компенсации пространственного сдвига, а геометрическая коррекция была использована для нейтрализации эффекта линзы. Скорректированные гиперспектральные данные были сглажены с использованием фильтра Савицкого-Голея, чтобы скорректировать шум, присутствующий особенно в начале спектра в VNIR. Сглаживание было сочтено необходимым, поскольку шум в этой области спектра в противном случае сильно повлиял бы на производительность алгоритмов извлечения конечных элементов. После тестирования различных параметров для фильтра Савгола были использованы радиус 5 и полином 3-й степени.

SEM-MLA.

Области, считающиеся репрезентативными для всего керна, были разрезаны и подготовлены на срезы толщиной 25×40 мм и дополнительно проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Подготовка образца состояла из шлифования и полировки поверхности. Это приводит к удалению небольшой части материала толщиной до 0,5 мм. Изменение анализируемой поверхности вызывает небольшой сдвиг в расположении жил, но для текущей цели это считается незначительным.

Количественные минералогические данные были собраны из каждого тонкого разреза с использованием автоматизированного подхода. Анализы проводились с использованием анализатора выделения минералов (MLA), оснащенного FEI Quanta 650 F field emission SEM (FEI, Хиллсборо, Орегон, США) с двумя энергодисперсионными рентгеновскими детекторами (EDX) Bruker Quantax X-Flash 5030 (Bruker, Биллерика, Массачусетс, США). Изображения с обратным рассеянием электронов (BSE) используются для определения зерен минерала. Изображения BSE представляют собой изображения в оттенках серого, на которых уровень оттенков серого колеблется от 0 до 255 в соответствии со средним атомным номером (AAN) элементов, составляющих минерал/фазу. Более низкие значения AAN соответствуют более темному серому виду и указывают на то, что минералы состоят из светлых элементов (в данном случае, например, кварца и силикатов). Более яркие оттенки серого, напротив, отражают более высокие значения AAN и указывают на минералы, состоящие из элементов с высоким атомным весом (например, самородное золото). Минеральные зерна были выделены на основе уровня их оттенков серого на изображениях BSE, а затем идентифицированы путем выполнения рентгеновских измерений EDS на близко расположенной сетке. Условия эксплуатации, используемые для SEM и MLA, перечислены в таблице 4.

Параметры сбора данных SEM-MLA.

SEM Settings		MLA Settings	
Acceleration voltage (kV)	25	Pixel size (μm)	3
Probe current (nA)	10	Resolution (pixels)	1000 \times 1000
Spot size (μm)	5.6	Step size (pixels)	6 \times 6
Frame width (pixels)	1500	Acquisition time (ms)	5
Brightness	96.2	BSE trigger	26–255
Contrast	18.5	Minimum particle size (pixels)	3
BSE calibration (Au)	254	Minimum grain size (pixels)	3

Обработка данных проводилась с использованием программного пакета MLA Suite (версия 3.1.4.686, FEI, Хиллсборо, Орегон, США). Редактор ссылок на минералы использовался в онлайн-режиме для заполнения списка минералов, необходимого для классификации протестированных образцов. Программное обеспечение для обработки изображений MLA использовалось для предварительной корректировки данных, таких как удаление краев кадра, и для дальнейших этапов обработки. Первый этап обработки состоит из спектральной классификации с порогом соответствия спектра 90% и низким порогом подсчета - 2000 отсчетов. Были использованы два сценария корректировки, чтобы назначить спектр стекла от пустот до фона и назначить минералы с размером зерен менее 4 мкм минералу-хозяину.

Потенциал и ограничения предлагаемого метода проиллюстрированы на трех образцах из системы Volcana porphyry (DC-1, DC-2 и DC-3). Образцы содержат различные типы жил и стили повсеместных изменений. Макроскопические наблюдения за фрагментами керна и данные SEM-MLA, полученные на полированных тонких срезах, используются в качестве достоверных данных для проверки достоверности данных.

Минералы, которые поглощают часть падающего света в диапазоне от 1000 до 2500 нм, также называются минералами с вихревой активностью. Активными минералами SWIR, выявленными в образцах, являются белые слюды, хлориты, биотит, эпидоты, карбонаты и амфиболы. Сульфаты кальция присутствуют либо в виде гипса (активен SWIR), либо в виде ангидрита (неактивен SWIR). Карты минералов MLA используются для идентификации и подтверждения основных типов изменений и ассоциаций минералов, распознанных в образцах (рис. 12). Распределение активных и неактивных минералов SWIR показано на этих результатах. Ассоциация конкретных активных и неактивных минералов SWIR может помочь определить конкретную зону изменения. Таким образом, конкретные SWIR-активные комплексы могут быть дополнительно привязаны к определенному местоположению в системе porphyry. Основными типами изменений, обнаруженных в образцах, являются филловые (кварц–белая слюда–пирит), калиевые (к-полевой шпат–биотит) и кальциево-натриевые (плаггиоклаз-хлорит/актинолит и

подчиненная белая слюда). Дополнительно отмечены переходы между этими стилями изменения. Основными типами жил, присутствующими в образцах, являются жилы типа В, состоящие в основном из кварца или сульфата кальция с преобладанием сульфида в центральной линии, и поздние жилы типа D, состоящие преимущественно из сульфидов и подчиненно сульфата кальция

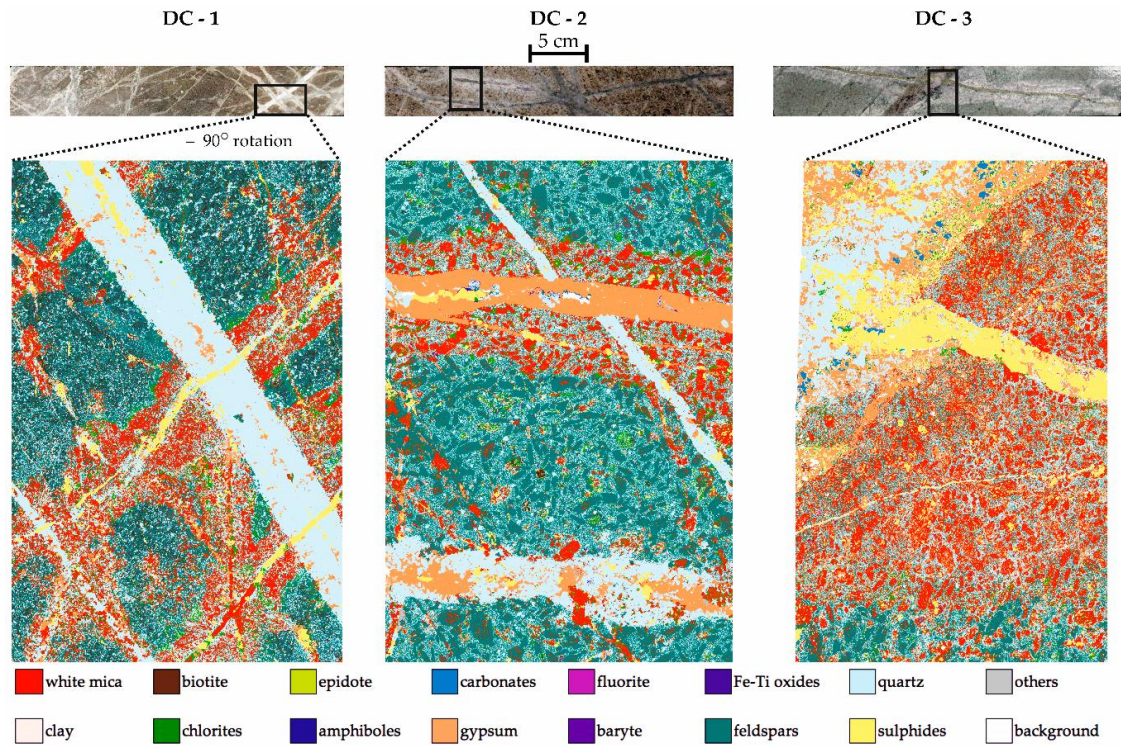


Рис. 12. Карты минералов SEM-MLA, используемых для картирования минерализации на основе гиперспектральных сканирований.

Образец DC-1 отмечен повсеместными изменениями калия, характеризующимися присутствием К-полевых шпатов, биотита и незначительного хлорита. В этом образце присутствуют два основных типа жил. Жилы D-типа состоят из сульфидов и демонстрируют сильный ореол филловых изменений, вызванный поздней реакцией минерализующих гидротермальных флюидов с вмещающей породой. В-жилы состоят преимущественно из кварца с сульфидной или сульфидно-кальциевой осевой линией (гипс или ангидрит).

Образец DC-2 показывает менее интенсивное изменение калия с переходом к натриево-кальциевому изменению. Матрица состоит из полевых шпатов, хлорита и незначительных количеств биотита. Встречаются два основных типа жил. Это кварцевые В-жилы с осевой линией сульфидов и сульфата кальция и В-жилы сульфата кальция с осевой линией сульфида и переходом к D-жилам. Сложность архитектуры жил можно объяснить поздним вскрытием надпечатки В-жилы и D-вены. Эта надпечатка также объясняет образование ореола изменения сильного филлового состава.

Образец DC-3 характеризуется натриево-филлиевой породной матрицей, содержащей два основных типа жил. Первый тип жил - это D-образная жила с крупным ореолом изменения белой слюды. Второй тип жил состоит преимущественно из кварца, сульфата кальция и сульфидов. Изменяющаяся симметрия и минеральная ассоциация в этих последних жилах указывают на повторное открытие первоначально присутствующей кварцевой или В-жилы.

В качестве первого этапа обработки гиперспектральных данных конечные элементы извлекаются с использованием алгоритма N-Findr. В настоящем исследовании рассматриваются три конечных элемента, поскольку они охватывают самую сильную изменчивость в минералогии изменений (рис. 13). Анализ конечных элементов выполняется с использованием инструмента анализа длин волн на основе дерева решений для идентификации основных минералов, присутствующих в конечных элементах. Например, для белой слюды выделяются три типа на основе положения минимальной длины волны в выбранных диапазонах: парагонитовая (2180-2195 нм), промежуточная (2195-2210 нм) и фенгитовая (2210-2228 нм).

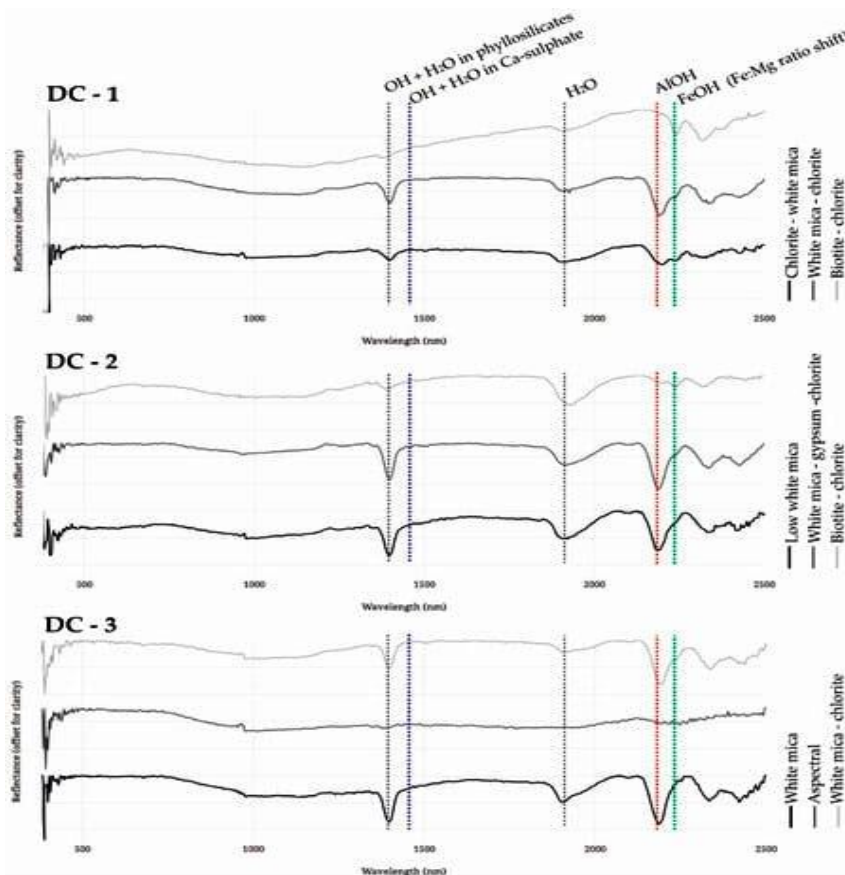


Рис. 13. Спектры VNIR-SWIR конечных элементов, извлеченных из трех сканирований ядра.

После применения FC-LSU для оценки обилия получаются окончательные карты минералов с использованием максимального обилия среди трех конечных элементов в

каждом пикселе. Пожалуйста, обратите внимание, что в FC-LSU содержание конечных элементов равно единице (рис. 14).

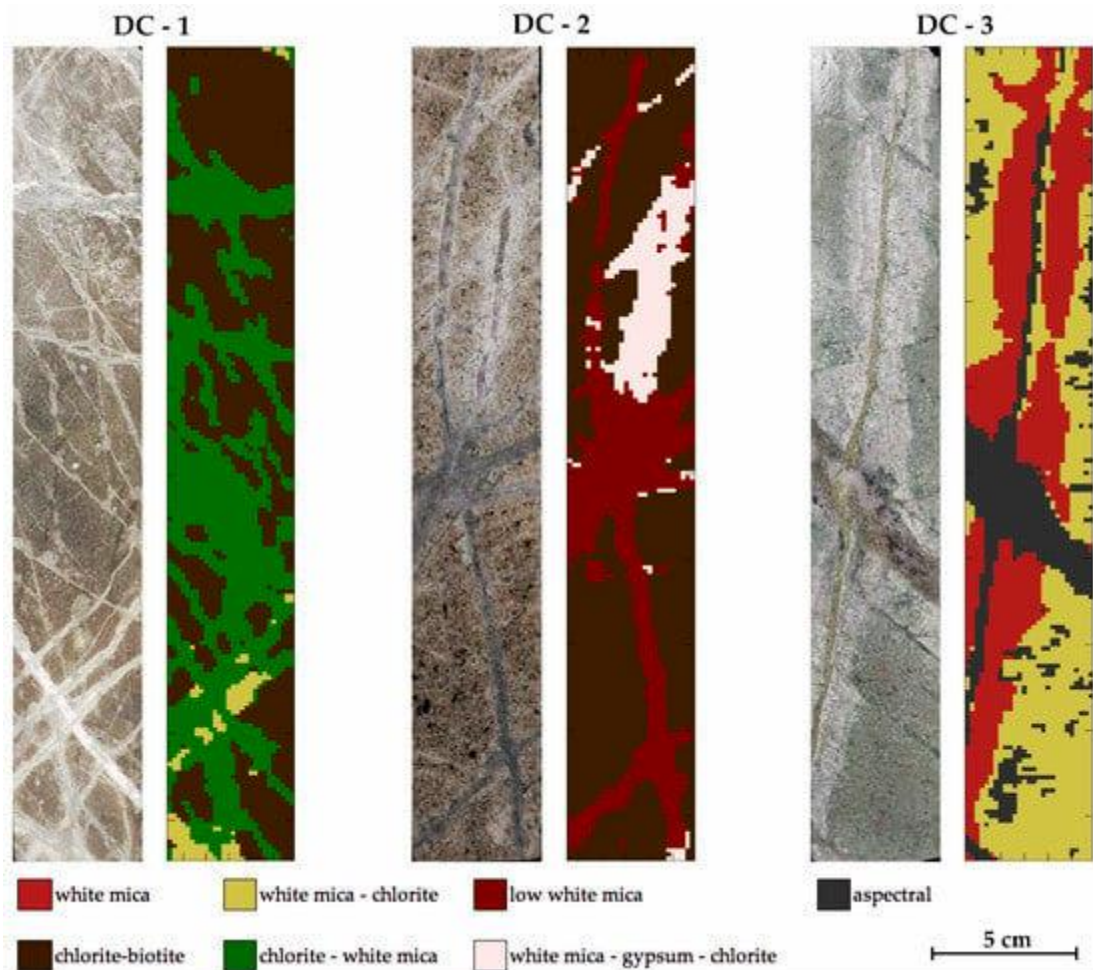


Рис. 14. RGB-изображение образцов зерна и карты минералов, полученных с помощью N-Findr, FC-LSU, и карта максимального содержания с использованием 3 конечных элементов.

Основными спектрально активными соединениями, наблюдаемыми в образце DC-1, являются хлорит–белая слюда, белая слюда–хлорит и хлорит–биотит. Первые два представляют собой участки изменения вокруг основных типов жил, в то время как последний комплекс доминирует в матрице породы. В образце DC-2 основными ассоциациями изменений, связанных с жилами, являются белая слюда и белая слюда–гипс–хлорит. Матрица в образце DC-2, как и в образце DC-1, характеризуется преобладанием хлорита и биотита среди SWIR-активных минералов. В образце DC-3 нанесен на карту спектральный конечный элемент, соответствующий залеганию сульфида и кварца. В измененной окраине этих жил преобладает белая слюда, тогда как повсеместное изменение состоит в основном из сочетания белой слюды и хлорита.

Образец DC-1 содержит два конечных элемента, содержащих белую слюду. В конечном элементе из белой слюды и хлорита белая слюда имеет промежуточный состав, в то время как в слюде из хлорит–белой она имеет фенгитовый состав. Концевой элемент из белой слюды с низкой интенсивностью поглощения (называемый низкой белой слюдой) в

образце DC-2 имеет парагонитовый состав по сравнению с концевым элементом из белой слюды–гипс–хлорита, где белая слюда имеет промежуточный характер. Образец DC-3 показывает обратную зависимость между составом слюд в жилах и в матрице по сравнению с образцом DC-1. Концевой элемент, характеризующий матрицу, здесь имеет фенгитовый состав, в то время как кромка жилы - парагонитовый. Эти результаты были подтверждены картами минимальных длин волн в диапазонах 2180-2228 нм для белой слюды и 2240-2263 нм для хлорита.

Выделение структурных особенностей выполняется на каждой из карт обилия конечного элемента, полученных FC-LSU (рис. 15). Для каждого из образцов концевые элементы 1 и 2 соответствуют кромке изменения жил или внутреннему составу жилы, в то время как концевой элемент 3 отражает повсеместные изменения.

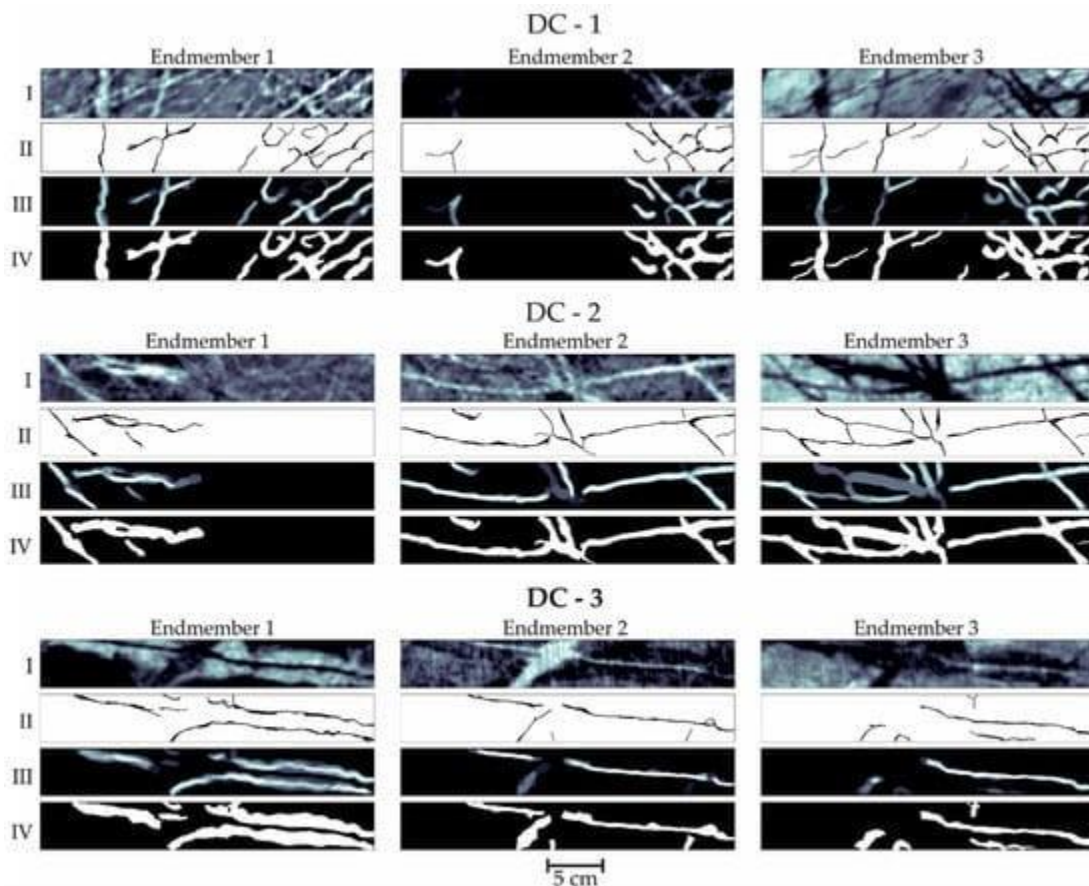


Рис. 15. Результаты извлечения жил, выполненные на картах обилия endmember, полученных FC-LSU. I = карта обилия конечного элемента, II = извлеченные гребни для сигм в диапазоне от 3 до 10 и пороговые значения в диапазоне от 98% до 92%, III = перекрывающиеся полигоны после соединения извлеченных линий с их соответствующими краями (объекты, обнаруженные с более широким диапазоном сигм, более яркие), IV = извлеченные жилы после объединения всех полигонов.

В образце DC-1 присутствует комбинация двух типов жил. На одном из конечных элементов видна грань с преобладанием белой слюды, в то время как на другом - грань с преобладанием хлорита. Однако местами, из-за повторного вскрытия жил и сложности состава, обилие конечных элементов, а также извлеченные векторы показывают частичное

перекрытие двух конечных элементов, связанных с жилами. Это можно наблюдать, в частности, в левой части образца.

Для образца DC-2 результаты картирования минералов и извлечения жил показывают хорошее совпадение с точки зрения картирования минералогии жил. Для endmember 1 достигается хорошая производительность извлечения, соответствующая макроскопическим наблюдениям и данным валидации. Более того, артефакты, обнаруженные при картировании вблизи второго типа жил. Кроме того, проводится различие между толстой субгоризонтальной жилой в верхней части изображения и пересекающейся наклонной жилой, что было невозможно на картах полезных ископаемых. Для endmember 2 из-за низкой интенсивности на карте изобилия endmember третья жила, присутствующая и нанесенная на карту в центре изображения, не выделяется здесь с выбранными параметрами. Тем не менее, с уменьшением значения сигмы или в пороговых диапазонах оказалось возможным извлечь эту жилу. Однако недостатком уменьшения значения сигмы или минимального порога может быть риск отображения шума в виде жил. Поэтому мы воздержались от дальнейшего изучения этого вопроса.

Образец DC-3 был выбран в качестве примера с исключительно толстыми полосами изменения, превышающими один сантиметр в ширину. D-жилка, присутствующая в этом образце, демонстрирует особенно широкий ореол изменений, сходный по составу с кварц-ангидрит-сульфидной жилой. Расширение диапазонов для параметра σ по-прежнему не позволит точно выделить эту жилу. Здесь использование конечного элемента 1, соответствующего ореолу изменения обеих жил, приводит к выделению двух объектов, параллельных D-жиле. Извлечение жил из карты обилия endmember 2, характеризующейся как спектральная, приводит к обнаружению структурных особенностей, характерных для внутреннего состава обеих жил.

Для всех трех образцов endmember 3 характерен для повсеместного изменения. Извлечение жил должно позволять картировать все жилы на основе областей с минимальным содержанием конечного элемента 3. Для образцов DC-1 и DC-2 результаты показывают перекрытие типов жил, нанесенных на карту из первых 2 конечных элементов. Исключения встречаются, в частности, для образца DC-2, где некоторые жилы очень тонкие, а ореол изменения имеет низкую интенсивность по сравнению с матрицей и в связи с изменчивостью состава распространяющихся изменений. Предполагаемая толщина извлекаемой жилы оценивается в 0,5 мм. Однако это значение может варьироваться, поскольку эффективность метода сильно зависит от количества активных фаз SWIR в жилах или ореолах изменения жил. В зависимости от местоположения в системе, а также

стадии минерализации, контраст между содержанием активных фаз SWIR внутри жил и вблизи них по сравнению с матрицей варьируется.

В дополнение к использованию инструмента линейного извлечения для извлечения жил из карт обилия конечных элементов, тот же подход можно использовать для других входных файлов, таких как изображения, полученные в результате математического расчета полосы или анализа минимальной длины волны. Математические расчеты полос (2170/2206 нм), характерные для распределения белой слюды в исследованных образцах, выполнены на спектрах, удаленных от континуума.

Используя осевую линию извлеченных объектов, можно оценить азимут различных типов жил в каждом из конечных элементов (рис. 16). Горизонтальная ориентация кернов сверла E-W рассматривается, как показано на рисунке 15, в иллюстративных целях. Для интеграции данных в 3D-модель следует учитывать ориентацию буровой скважины. Ориентация и обилие жил сильно различаются в трех протестированных образцах керна, особенно в образцах DC-1 и DC-2, которые были взяты из одной и той же скважины на разной глубине. Кроме того, также можно наблюдать совпадение ориентации жил, идентифицированных в двух концевых элементах, связанных с жилами. В образце DC-2 наложение двух ориентаций в основном вызвано сходным доминирующим азимутом между двумя основными типами жил. Однако в образце DC-3 перекрытие происходит из-за извлечения внутреннего состава жилы из первого концевого элемента и извлечения ореола изменения жилы из второго концевого элемента.

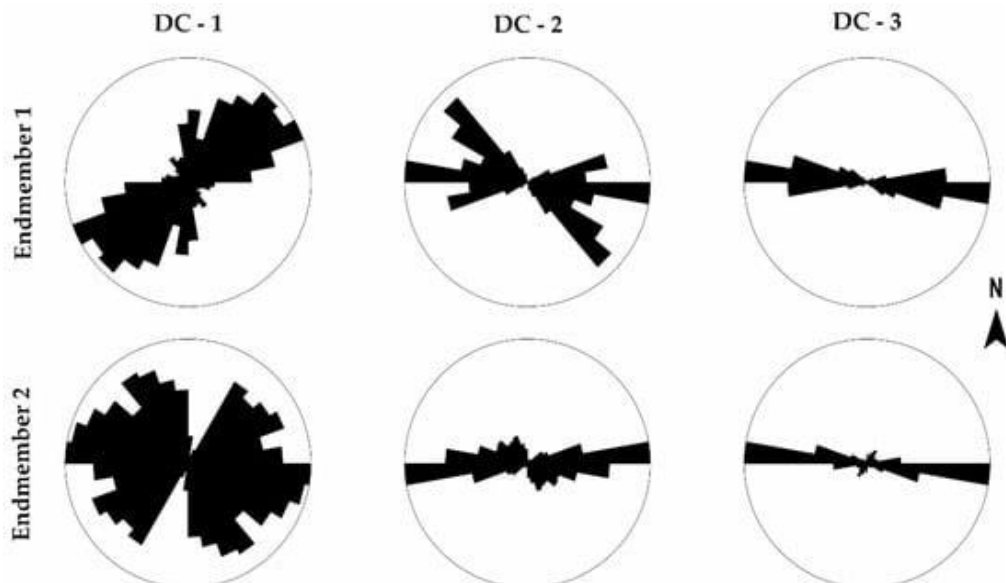


Рис. 16. Роз-диаграммы ориентации жил в первых двух концевых элементах каждого образца.

Содержание каждого типа жил определяется количественно на основе процентной доли поверхности в образцах (табл. 5). Для образцов DC-1 и DC-2 концевые элементы 1 и 2 являются репрезентативными для определенных типов жил. Для образца DC-3 конечный

элемент 1 является репрезентативным для ореола изменения, тогда как конечный элемент 2 характерен для внутреннего состава жилы, который является спектральным и состоит преимущественно из сульфидов. Конечный элемент 3 для образцов DC-1 и DC-2 относится к матрице породы, поэтому путем отображения минимального содержания на изображении (темная фаза) извлекается общее количество жил со значительной толщиной или отчетливым ореолом изменений. Из-за большой мощности ореола изменений D-жилы в образце DC-3 для endmember 3, в основном характерного для повсеместных изменений, края ореола изменений и небольшое присутствие хлорита с сульфидом в жиле выделяются в виде линейных структур.

Табл. 5.

Результаты извлечения жил (EM = конечный элемент, BR = соотношение полос).

Sample	Input	Mineralogy	Distribution	Extracted Feature	Estimated Surface Abundance (%)
DC-1	EM 1	Chlorite–white mica	Vein halo	Bright	22
	EM 2	White mica–chlorite	Vein halo	Bright	14
	EM 3	Biotite–chlorite	Matrix	Dark	23
	BR	White mica	Vein halo	Bright	18
DC-2	EM 1	White mica–gypsum–chlorite	Vein halo	Bright	13
	EM 2	Low white mica	Vein halo	Bright	23
	EM 3	Chlorite–biotite	Matrix	Dark	30
	BR	White mica	Vein halo	Bright	26
DC-3	EM 1	White mica	Vein halo	Bright	33
	EM 2	Aspectral	Vein halo	Bright	13
	EM 3	White mica–chlorite	Matrix	Bright	11
	BR	White mica	Vein halo	Dark	145

Расчетная плотность представлена процентом поверхности, покрытой определенным типом жил, выделенным из входного изображения; для выделенных объектов яркий цвет указывает на высокое содержание, в то время как темный - на низкое.

Структурные особенности, извлеченные из изображений, полученных по соотношению полос, характерны для обилия белой слюды. Из-за расположения образцов в калийной и натриево-кальциевой зонах системы филлитовых изменений в основном связаны с венозными ореолами.

3.3.3. Результаты.

Карты минералов MLA могут использоваться для локальной проверки результатов обработки гиперспектральных данных. В качестве первого шага проиллюстрированы изображения RGB, карты максимального содержания минералов на основе HSI и карты распределения жил вместе с обозначениями местоположения тонких срезов, проанализированных MLA, на изображениях RGB (рис. 17). Для дальнейшего анализа карты минералов MLA, оцифрованные упрощенные карты MLA, карты максимального содержания на основе HIS и карты распределения жил представлены вместе в поле зрения

тонкого разреза (рис. 18). Для большинства образцов наблюдается небольшое, но последовательное смещение между картами MLA и HSI-картами жил. Это смещение вызвано ориентацией (провалом) жилы, поскольку во время подготовки образца теряется около 0,5 мм материала между анализируемой поверхностью керна и поверхностью тонкого среза. Поскольку большинство типов жил являются вертикальными и субвертикальными по отношению к поверхности образца, наличие небольшого смещения в местоположении жилы обычно составляет 1 мм или меньше, и это не оказывает сильного влияния на процедуру валидации классификации гиперспектральных данных.

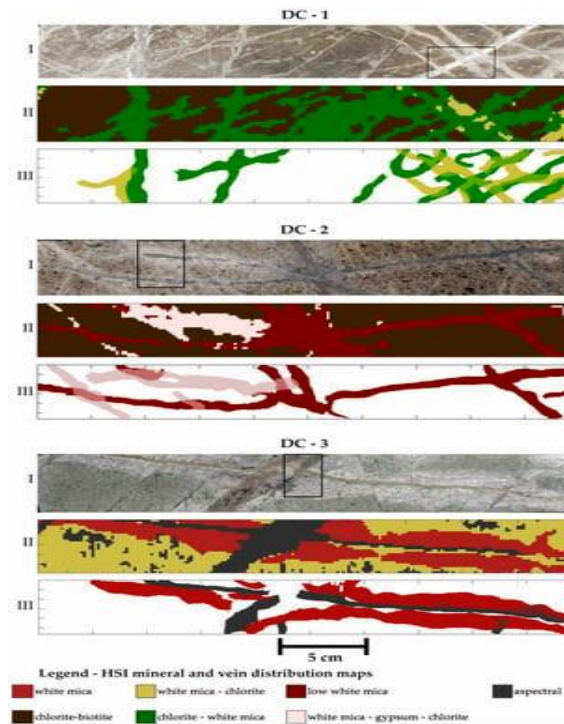


Рис. 17. Проверки данных для каждого из трех образцов. I = RGB-изображение керна с отмеченной областью расположения карты минералов SEM-MLA, II = карта максимального содержания минералов на основе HSI, III = карты распределения жил.

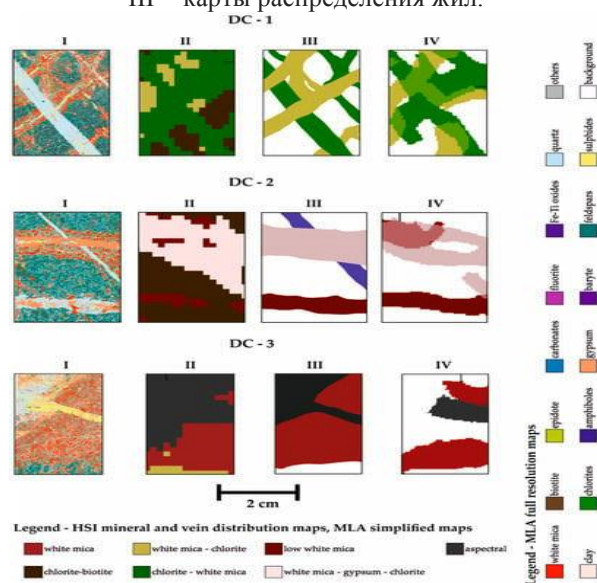


Рис. 18. Сравнение анализов на основе SEM-MLA и HSI: I—карта минералов SEM-MLA в полном разрешении, II—карта минералов максимального содержания на основе HSI, III — оцифрованная карта SEM-MLA с выделением основных типов жил, IV — карта распределения жил на основе HSI.

Для трех исследованных образцов оценка минералогии SWIR-active соответствует основным минералам, идентифицированным MLA, включая белую слюду, хлориты, биотит и сульфат кальция, описанный здесь как гипс. Присутствие сульфата кальция на некоторых картах MLA и отсутствие гипса на картах полезных ископаемых предполагают наличие ангидрита, неактивного по отношению к вихрям, а не гипса, активного по отношению к вихрям.

На основе обилия различных жил в каждом образце были отобраны и отмечены на упрощенных картах жил MLA несколько особенностей для оценки эффективности извлечения жил (рис. 19). В образце DC-1 были отобраны пять жил, в образце DC-2 - три, а в образце DC-3 - три признака, характерные либо для жилы, либо для венозных ореолов.

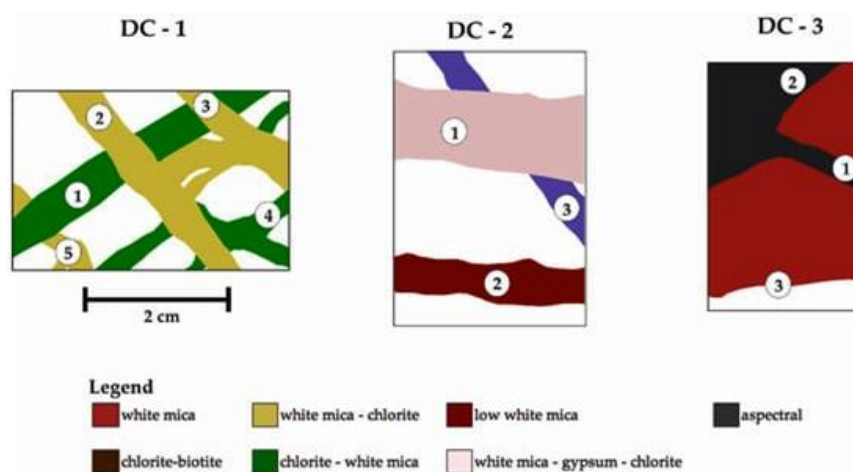


Рис. 19. Карты минералов MLA с маркерами на выбранных объектах для проверки мощности и азимута жил.

Большинство отмеченных особенностей в образце DC-1 показывают хорошее соответствие между данными, полученными из MLA, и извлеченными структурными особенностями. Однако области, где две жилы пересекают друг друга, вызывают перекрытия и сдвиги между извлеченными элементами. Аналогично в образце DC-2, где элементы 1 и 2 хорошо извлечены. Тем не менее, одна из жил, описанных на карте MLA (выделена фиолетовым цветом), на карте распределения жил на основе HSI идентифицируется не как отдельная, а скорее как смесь или перекрытие двух типов жил. Причиной этого является малая ширина жилы по отношению к пространственному разрешению гиперспектральной камеры (1,5 мм/пиксель), а также ее состав, промежуточный между двумя основными жилами, которые были извлечены. В образце DC-3 наблюдается относительно хорошее выделение элемента 1, характерного для сульфидной жилы, а также хорошее перекрытие степени ореола его изменения (признак 3). С другой стороны, более толстая спектральная жила (признак 2) плохо выделялась из данных HSI.

Для численной оценки производительности инструмента для извлечения жил используются карты распределения жил и оцифрованные упрощенные карты MLA. Для

этой цели, по возможности, анализируется точность ориентации и толщины каждого выбранного элемента (табл. 6). Особенности 2 и 3 в образце DC-3 не удалось оценить с точки зрения толщины и ориентации из-за их неполного отражения на карте минералов MLA.

Табл. 6.

Результаты проверки извлечения жил для выбранных объектов (рис. 19).

Feature	DC-1		DC-2		DC-3	
	Azimuth Deviation (°)	Width Accuracy (%)	Azimuth Deviation (°)	Width Accuracy (%)	Azimuth Deviation (°)	Width Accuracy (%)
F1	1.3	91	4	82	4.5	75
F2	4	95	0.5	90	-	-
F3	3.7	93	0.5	92	-	-
F4	0.2	67	-	-	-	-
F5	2.5	65	-	-	-	-

Ориентация анализируется с использованием среднего угла расположения жил на разных центральных сегментах. Для оценки толщины жилы используется средняя толщина, рассчитанная на пересечении перекрытий. При анализе жил на основе HSI и MLA наблюдалось отклонение по азимуту до 4,5° для ориентации жил. Что касается извлеченной толщины, то точность составляла от 65% до 95% при среднем значении 81% при рассмотрении всех жил и 85% при рассмотрении только жил толщиной, превышающей пространственное разрешение используемого гиперспектрального датчика.

Предлагаемый рабочий процесс обработки гиперспектральных сканирований ядра VNIR-SWIR состоит из последовательности извлечения конечных элементов, спектрального размешивания, картирования минералов и методов извлечения жил. Рабочий процесс используется для разработки карт полезных ископаемых; затем набор инструментов геоморфологического анализа может быть использован для извлечения распределения и архитектуры жил из изображений обилия конечных элементов и соотношения полос.

Картирование жил, количественная оценка их распределения и понимание зависимости между комплексом изменений, окружающих жилы разных типов, необходимы для картирования и оценки месторождений типа штокверка, таких как месторождения типа медно-порфирового. Показано, что предлагаемая методология позволяет получить представление об изменчивости типа жил, распределении и количественной оценке в отобранных образцах. Эта методология потенциально может предоставлять быструю и непредвзятую информацию о составе и количественном составе жил, которая может стать ценным инструментом для текущего проекта разведки, позволяя быстро оценить распределение и обилие связанных с жилами и широко распространяющихся комплексов изменений.

Визуальный анализ лотков керн из изучаемого порфира показал, что в ядре системы степень минералогических изменений в одном лотке керн аналогична той, которая наблюдается и анализируется в масштабе образца керн. В результате реализация предлагаемого метода в масштабе лотка с керном была бы подходящей для обеспечения быстрой оценки основных жил и типов изменений. Несмотря на то, что три конечных элемента предоставляют четкие карты обилия как для картирования полезных ископаемых, так и для извлечения жил, возникает необходимость в дополнительной информации о составе измененных минералов. Обычно в масштабе месторождения наблюдается общая зональность состава белой слюды и хлорита; однако в случае месторождений порфира эта зональность также может наблюдаться в масштабе керн. Как белая слюда, так и хлорит, как правило, присутствуют в образце в различных количествах, но их состав сильно зависит от близости к различным типам жил. В образцах DC-1 и DC-2 слюда имеет более фенгитовый состав, а хлориты имеют довольно высокое соотношение Fe: Mg вблизи жил, в то время как в образце DC-3 наблюдается обратная зависимость. Хотя местоположение минимумов поглощения белой слюды, вероятно, смещено в сторону более высоких длин волн при изобилии хлорита, в спектрах SEM наблюдалась сильная неоднородность химического состава белой слюды. Зависимость химического состава белой слюды и хлорита от стадии минерализации или от состава распространяющихся изменений еще предстоит изучить.

Для извлечения жил результаты кажутся многообещающими как с точки зрения толщины жил, так и с точки зрения оценки ориентации, учитывая высокую степень автоматизации метода. Используя разные значения сигма-фильтра для каждого образца, можно добиться более контролируемого извлечения жил. Однако использование пороговых значений толщины жил затруднено, когда ореол изменения вокруг жил демонстрирует диффузный характер и постепенный переход в (менее измененную) вмещающую породу. В таких случаях выбор порога остается довольно субъективным. Кроме того, в матрицу также могут быть включены элементы, которые представляют не жилы, а скорее скопления.

Из-за сложности выбора количества конечных элементов в промышленном масштабе извлечение жил может также осуществляться по картам с минимальной длиной волны или изображениям с соотношением полос, характерным для конкретного минерала или минеральных комплексов, таких как гидратированный сульфат кальция в любой зоне повсеместного изменения, белая слюда в зонах калийных и натриево-кальциевых изменений или хлорит в филлической зоне. Выделение этих признаков на основе высокого содержания может привести к составлению карты выбранных жил. Положительные результаты для этой цели были очевидны для образца DC-1, где некоторые из более тонких

жил, которые не были выделены на картах обилия конечных элементов, были распознаны на изображении с соотношением полос, иллюстрирующем обилие белой слюды. Другим подходом могло бы быть картирование низкого содержания гидратированных фаз с использованием концентрации водного объекта в районе 1400 нм или 1900 нм. Таким образом будут извлечены широкие сульфидные жилы, представляющие собой ореол изменения. Такой пример можно также увидеть для соотношения полос в образце DC-3, где добыты сульфидные и сульфидно-кварцевые жилы.

3.4. Выводы.

Описанная здесь методология идентификации минеральных комплексов на основе гиперспектральных данных выгодна по сравнению с визуальным каротажем керна по нескольким причинам:

1. Точечные диаграммы, созданные на основе комбинаций признаков поглощения, обеспечивают высокоуровневый обзор потенциального количества присутствующих комплексов и минералов. Распределение кластеров, в зависимости от используемой размерности, может быть использовано для дальнейшего уточнения и пространственного определения гидротермально-метасоматических изменений в скважине. Последнее является дополнительным инструментом, который можно использовать для подтверждения или поиска потенциальных областей изменений, которые могут быть неочевидны при визуальном осмотре. Например, потенциально значимые минералы, такие как пренит или тальк, которые по своей сути трудно идентифицировать визуально, легко выявляются. Хотя предлагаемый здесь процесс кластеризации не обязательно дает ответы о генезисе, он подчеркивает различия в составе между визуально схожими породами, которые могут содержать важную информацию для литологической классификации и даже степени метаморфических или гидротермальных изменений.

2. Применение рабочего процесса к изображениям керна позволяет создавать карты классов, основанные на SROI, которые, в свою очередь, могут использоваться для подсчета модального обилия. Кроме того, он позволяет запрашивать наличие предопределенного поглощения на заданной длине волны путем поиска в возвращаемых объектах тех, которые находятся в ограниченном диапазоне длин волн, соответствующем интересующему объекту. Требуется поиск в возвращенном пространстве объектов, а не пересчет, на основе которого также доступны мощность и др. параметры объектов.

3. Методология не требует чрезмерных вычислительных затрат и выполняется относительно быстро на стандартном ноутбуке за несколько минут для каждого образца. В целом, это объединяет выполнение ввода и вывода данных, корректировку, извлечение

признаков и кластеризацию 70 000 спектров отражения (среднее значение). Она обеспечивает средство создания информативного обзора набора данных, который не искажен и не ограничен предвзятыми представлениями. При ГРР в полевых условиях, может быть реализована возможность определения перспективных площадей что может сократить общие лабораторные исследования или сосредоточить внимание на более экономичных целевых областях.

4. Алгоритм N-Findr используется при гиперспектральном сканировании для извлечения потенциальных конечных элементов. Потенциальные рудные жилы идентифицируются с использованием подхода, основанного на детекторе криволинейных объектов Steger, который сочетает в себе обнаружение гребней и краев. Этот подход позволяет выделять жилы в виде векторизованных линий или полигонов. Предлагаемая методология эффективна для:

- выявления гидротермально-метасоматических изменений, сопровождающих рудные жилы;
- картирования различных типов жил на основе ореолов их изменений или внутреннего минерального состава, когда минералы, такие как гипс или карбонаты, являются их частью;
- оценки плотности жил на основе их поверхностного распространения;
- оценки ориентации (азимута) различных типов жил;
- степени автоматизации по сравнению с другими методами;
- интеграции композиционных и числовых данных в 3D-модель при ГРР.

4. ПОИСКОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (*м-ние Си Цзяма, Тибет*) [6].

4.1. Введение.

Гранат встречается в большом разнообразии магматических и метаморфических пород и может образовывать основные или второстепенные вспомогательные фазы во многих гидротермальных месторождениях. Гидротермальные гранаты регистрируют процесс взаимодействия флюида и породы и, следовательно, могут выявлять физико-химические условия гидротермальной минерализации, которые включают температуру флюида, летучесть кислорода, скорость потока флюида, pH и химический состав. За последнее десятилетие было проведено множество исследований с использованием геохимического состава граната, U-Pb геохронологии и измерения температуры флюидных включений, чтобы получить представление о механизме замещения микроэлементов в минеральном составе граната. Эти методы также могут быть использованы для определения возраста рудообразования и процессов выделения гидротермальных флюидов во время роста граната.

В последние годы было разработано большое количество успешных применений коротковолновой инфракрасной технологии для картирования минералов, связанных с различными стадиями гидротермальных изменений. Из-за физико-химических особенностей и соответствующих режимов колебаний минералов коротковолновая инфракрасная технология может идентифицировать только относительно низкотемпературные минералы, содержащие OH- (слоистые силикаты или OH-содержащие сульфаты) или карбонатные комплексы (соли или кальцит). При более высокой температуре обнаруживаются большие ограничения для скарновых минералов, таких как полевой шпат, пироксены и гранаты. Коэффициент отражения теплового инфракрасного излучения TIR (TIR: от 6500 до 14500 нм) предоставляет возможности для картирования векторов обмена в номинально безводных силикатах (гранатах, полевых шпатах и пироксенах), а также карбонатах. Тепловая инфракрасная спектроскопия отражения использовалась для анализа минеральных систем только в нескольких случаях, таких как порфирово-скарновый, орогенное золото и минерализация типа VMS.

В данном исследовании используется МДП и электронно-зондовый микроанализ (EPMA) для изучения характеристик граната как индикатора скарнового оруденения. Это включает:

- (1) определение спектральных характеристик граната с помощью TIR,
- (2) картирование граната и

(3) интерпретация взаимосвязи между спектральными характеристиками граната и соответствующими процессами рудообразования.

4.2. Геология месторождения.

Месторождение Цзяма расположено в восточной части металлогенического пояса Гангдис в структурной области Тетис в Тибете (рис. 1а). Цзяма - гигантское порфирово-скарновое медное месторождение, имеющее большое экономическое значение, а также значение для научных исследований в металлогеническом поясе восточного Гангдиса. Значительное количество граната было обнаружено при разведке месторождения и последующем тестировании образцов. Пласты, обнаженные в районе добычи, в основном состоят из нижнемеловой формации Линбузонг (K_1l) и верхнеюрской формации Дуодигоу (J_3d), а также небольшого количества четвертичных отложений (Q) (рис. 1б).

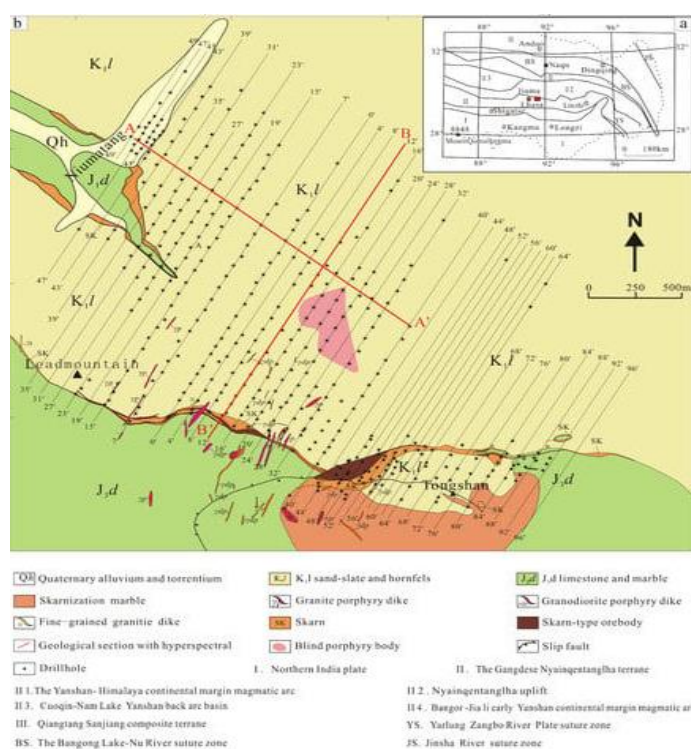


Рис. 1. (а) Тектонический каркас Тибетского нагорья. (б) Геология м-ния Cu Цзяма.

Магматические породы хорошо распространены к северу от разлома Яцзян, который также является важной частью вулканической дуги Гангдесе. Основными типами являются кварцевый диоритпорфир → гранитный порфир → монцонитовый гранитпорфир → гранодиоритпорфир. Диагенетический возраст магматических пород сосредоточен в диапазоне 16,5–15,0 млн лет. Вокруг плутонов развивается контактный метаморфизм, порождая роговики, и скарновые изменения. Гидротермально-метасоматические изменения, фиксируются по структурным ослабленным зонам: кремниевая (гранат, пироксен и волластонит), филлитовая (белую слюду), пропилитовая (эпидот, хлорит,

карбонат) и глинистая (каолинит и монтмориллонит) минеральные ассоциации. Широкий спектр минералогических данных отражает подвижность таких элементов, как Si, K, Ca, Al, Fe и Mg, а также таких соединений, как H₂O и CO₂.

Рудоуправляющие структуры месторождения Цзяма в основном состоят из надвигов, которые являются основным фактором контроля порфировых интрузий и формирования скарновых и порфировых рудных тел.

Медно-полиметаллическое месторождение Цзяма в основном состоит из таких элементов как: симбиотические молибден, свинец, цинк, золото и серебро. Выявлены три типа рудных тел: медно-полиметаллические скарны, Cu-Мо роговики и Мо-Cu порфиры (рис. 2), а также два подтипа скарнового оруденения - 1 и 2.

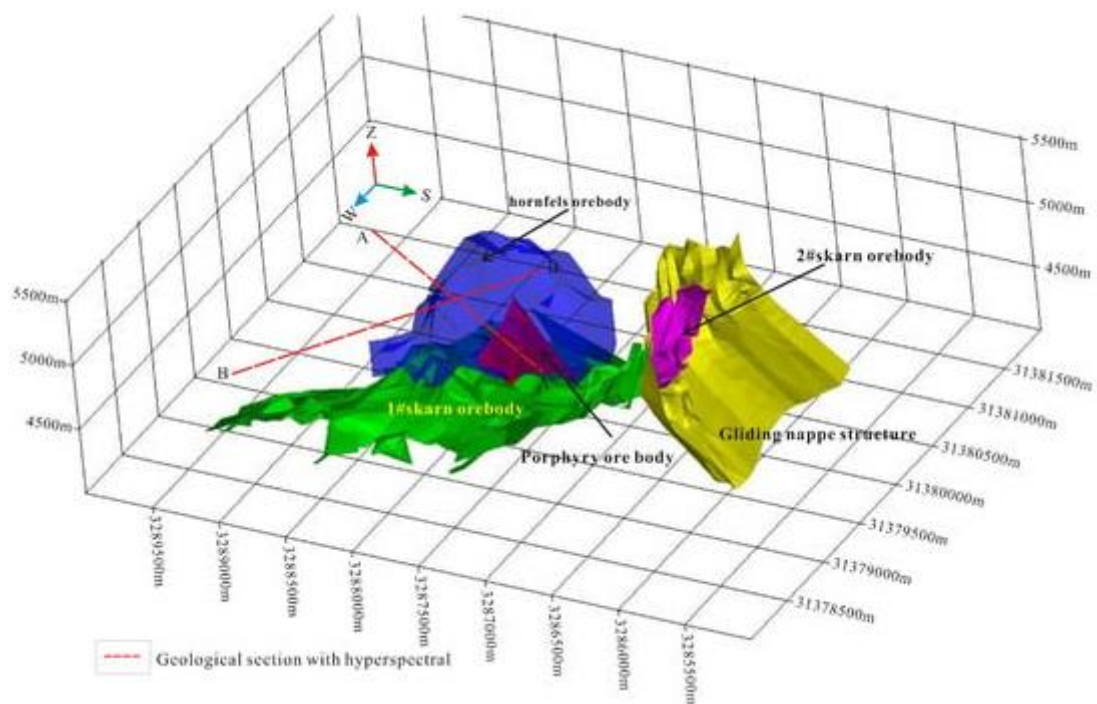


Рис. 2. Трехмерный вид рудных тел м-ния Цзяма.

Скарновое рудное тело 1 образовано в зоне контакта между минеральными образованиями порфира и мрамором, а также в зоне межслоевого отрыва между роговиками формации Линбузонг и мраморами формации Дуодигоу (рис. 3).

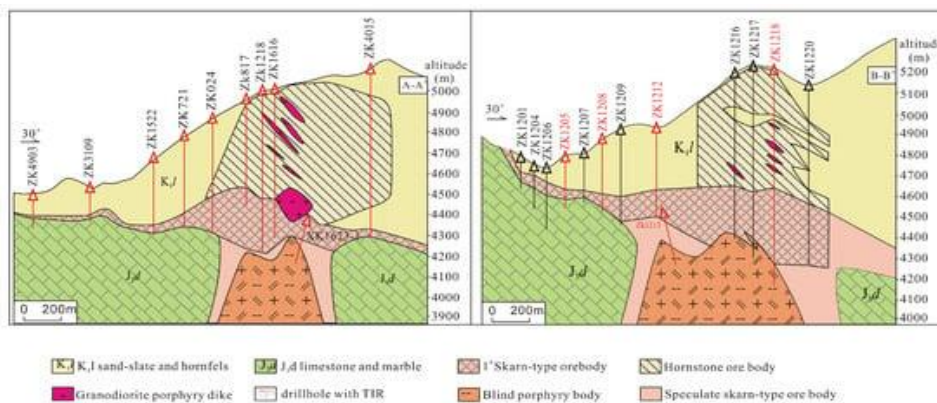


Рис. 3. Геологические разрезы А и В.

Мощность скарнового рудного тела превышает 100 м, максимум - 328 м. Средние содержания руд составляют - Cu 0,8%, Mo 0,06%, Pb+Zn 2,0%, Au 0,26 г/т и Ag 15 г/т. Медная минерализация в скарне проявляется в виде массивного, рассеянного жильного халькопирита с борнитом (рис. 4а,б). Минерализация Mo происходит в виде вкрапленного молибденита (рис. 4с). В Pb–Zn минерализации преобладают полосчатый и вкрапленный галенит и сфалерит (рис. 4д). Au и Ag содержатся в основном в халькопирите, борните и других минералах меди. Нерудные минералы в скарновом рудном теле 1 в основном представлены гранатом, волластонитом, эпидотом и кварцем (рис. 4е,ф).

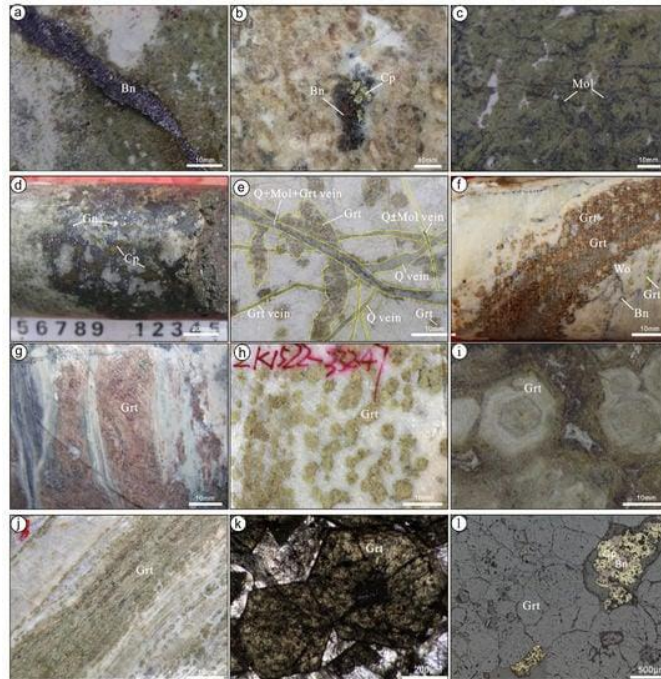


Рис. 4. Фотографии и микрофотографии рудного тела 1: (а) прожилок Вп в гранат-волластонитовых скарнах; (б) массивный Вп + Ср в гранатовых скарнах; (с) рассеянный Моl в гранатовых скарнах; (д) массивный Гп + Ср в скарнизированном мраморе; (е) ранние гранатовые жилы; (ф) в скарнизированном мраморе видны прожилки Grt + Wo + Вп и гранаты; (г) красно-коричневые прожилки граната образуются в скарнизированном роговике; (h) гранат в скарнизированном мраморе; (i) шестиугольный гранат. структура граната кольцевидная; (j) слоистый гранат; (k) гранат зернистый; (l) Ср + Вп заполнен между зернами граната.

Предыдущие исследования показали, что в рудах развит набор типичных минеральных сочетаний известкового скарна, включая гранат, диопсид и волластонит. Было замечено, что гранат является наиболее широко распространенным скарновым минералом на месторождении Цзяма. Его цвет значительно меняется, и его можно увидеть в различных оттенках темно-коричневого, красновато-коричневого, коричневого, хаки, темно-зеленого, изумрудно-зеленого и светло-желтовато-зеленого. Гранат в основном встречается в виде массивных полосчатых и прожилковых структур (рис. 4f–j). Это показывает многоступенчатое развитие из-за наблюдения кольцеобразной гиперплазии граната (рис. 4f), где ранний безрудный гранатовый скарн был случайным образом прорезан более поздним жильным рудоносным гранатом (рис. 4е). Кольцевую структуру граната (рис. 4i) можно увидеть как на образце так и под микроскопом. Под плоско

поляризованным светом микроскопа гранат в основном светло-коричневый или желтовато-коричневый. Кристаллические формы граната под микроскопом в основном гексагональные (рис. 4к). Гранат тесно связан с халькопиритом и молибденитом, а рудные минералы в основном заполнены частицами граната другой формы (рис. 4л).

4.3. Методы.

Более 1000 образцов, отобранных из керна скважин длиной 2400 м (ZK 1205-ZK 1218, ZK 4903-ZK 4105) на месторождении Цзяма, были отсканированы с интервалом 2 м по двум разрезам. Спектры TIR (TIR: от 6500 до 14500 нм) были измерены с помощью HyLogger³TM в Центре природных геологических данных Китая, Ланфан, Китай. HyLogger³TM позволяет одновременно собирать гиперспектральные спектры отражения в видимом ближнем инфракрасном диапазоне (VNIR) (от 350 до 1000 нм), SWIR (от 1000 до 2500 нм) и TIR (от 6000 до 14500 нм) диапазонах длин волн. Диапазоны длин волн TIR, собранные с помощью HyLogger³TM, позволяют быстро составить карту номинально безводных минералов (например, кварца, полевого шпата, граната) путем выявления конкретных характеристик поглощения, характерных для определенной атомной вибрации. Инструмент использовался с размером пятна 10×14 мм. Все базы данных по идентификации минералов и сравнительный анализ были получены с использованием аналитической системы Spectral Assistant (TSA). Обработка данных была основана на методе второй производной, а извлечение информации о минералах осуществлялось с помощью скриптового программирования.

На рисунке 5 показаны различные компоненты конечных элементов спектров граната, измеренных Организацией научных и промышленных исследований Содружества (CSIRO) в Канберре, Австралия, и спектров граната в образцах, диагностическая характеристика поглощения с двойным пиком от 10 000 до 13 000 нм (CSIRO minerals spectral database, CSIRO.2016.). Сдвиг режимов растяжения тетраэдров, связанных с гранатом, SiO₄ от 10 000 до 12 000 нм. можно было наблюдать приближение к более коротким длинам волн. Это явление усугублялось увеличением гроссулярной составляющей андрадитовой серии (т. е. увеличением Al/Fe).

Двадцать два типичных образца граната, измеренных с помощью TIR и отобранных из каждой скважины на разрезе А-А' для сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микрозондового анализа (EMPA), были непосредственно взяты из полированного тонкого среза, вырезанного из образцов, полученных вручную. Каждый образец граната был тщательно изучен под микроскопом и с помощью СЭМ-анализа для изучения их внутренней структуры.

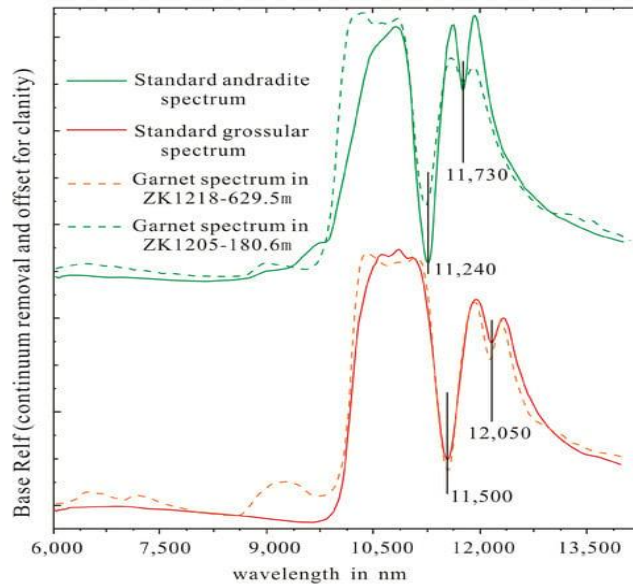


Рис. 5. Характерные спектры гранатов (стандартные спектры из спектральной базы данных CSIRO TIR).

Для зонированных гранатов для каждой зоны предусмотрена одна точка измерения. Затем использовали среднее значение из тонкого среза, измеренное с помощью EPMA, сопоставленное со средним значением гранатов из сердцевинной части, из которой был извлечен тонкий срез. Электронные изображения с обратным рассеянием (BSE) граната были получены в Guangzhou Tuoyan Analytical Technology Co., Ltd., Гуанчжоу, Китай, с использованием аналитического сканирующего электронного микроскопа (TESCAN MIRA 3). Химический состав граната определяли с использованием EPMA 1720 (СИМАДЗУ, Япония) в Институте комплексного использования минеральных ресурсов Чэнду, Геологическая служба Китая, Чэнду, Китай. Условия анализа включали ток пучка 20 нА при напряжении 15 кВ. Время подсчета составляло 10с для Na, Si и K, 15с для Ca и 20с для Mg, Ti, Al, Mn и Fe. Анализы были откалиброваны с использованием стандартов на гематит (Fe), бустамит (Mn), рутил (Ti), микроклин (K), клинопироксен (Si, Ca), плагиоклаз (Al), оливин (Mg) и анортотлаз (Na). Пределы обнаружения для большинства элементов составляют 0,01 мас.%. Погрешности составляли <1% для концентраций элементов выше 10 мас.%, <5% для концентраций элементов от 1 до 10 мас.% и >5% для концентраций элементов ниже 1 мас.%.

Были собраны данные по содержаниям Cu и Mo для скважин ZK1205, ZK1208, ZK1212, ZK1213 и ZK1218 на разрезе В-В' и ZK024 на разрезе А-А' месторождения Цзяма. Интервал отбора проб составлял 1 м, и образцы обрабатывались стержневым фрезерованием до -200 меш (-0,074 мм) и отправлены в Юго-Западный металлургический испытательный центр, Чэнду, Китай, для анализа содержаний Cu и Mo. методом плазменной эмиссионной спектроскопии с прямым считыванием полного спектра.

4.4. Спектральные характеристики граната.

Исследования показали, что цвет скарнового граната тесно связан с минерализацией. На месторождении Цзяма он значительно варьируется от темно-коричневого, красновато-коричневого, бурого, цвета хаки, темно-зеленого, изумрудно-зеленого и до светло-желтовато-зеленого. Основные пики поглощения с различными цветами варьируются от 11 220 до 11 585 нм. Пик поглощения темно-коричневого граната находится между 11,560 и 11,585 нм. Более темно-коричневые гранаты наблюдаются в диапазоне от 11 570 до 11 585 нм, для них пик поглощения составляет 11 575 нм. Пик поглощения коричневого граната находится между 11 530 и 11 560 нм. В частности, образец из ZK024 имеет пик поглощения 11,545 нм. Пик поглощения светло-коричневого граната находится между 11 220 и 11 450 нм. Можно сделать вывод, что образцы темного цвета имеют более длинную длину волны, а образцы светлого цвета - более короткую (табл. 1).

Табл. 1.

Взаимосвязь между цветом граната и значением спектральной характеристики.

Colour	Absorption Peak Position
Dark brown, black green	11,560–11,585 nm
Brown, brown yellow, reddish brown	11,530–11,560 nm
Emerald green, brown black	11,510–11,530 nm
Light yellow-green, khaki	11,450–11,510 nm
Light khaki, light brown	11,220–11,450 nm

Было установлено, что тип минерализации месторождения Цзяма связан с литологией скарнов. Скарн в Цзяме был разделен на роговики, гранат-диопситовые породы, гранатовые породы, гранат-волластонитовые породы, волластонитовые породы и скарнизированные мрамора в соответствии с литологическими вариациями при каротаже скважин. Пик поглощения граната в скарнизированных роговиках находится между 11 220 и 11 350 нм, с большим акцентом на 11 270-11320 нм. Например, пик поглощения образца из скважины ZK 1208 составляет 11 281 нм. Пик поглощения граната в скарнизированном мраморе находится в диапазоне от 11 520 до 11 580 нм, с большим акцентом на 11 550 - 11 560 нм. Например, образец из ZK 1213 показывает пик поглощения 11 558 нм. Можно сделать вывод, что гранат в роговиках с более короткими длинами волн находится сверху, а гранат в скарнизированных мраморах с более длинными длинами волн - снизу. Следовательно, длина волны пика поглощения граната увеличивается, что связано с усилением термического метаморфизма.

Рисунок 6 показывает, что спектральная характеристика поглощения граната значительно отрицательно коррелирует с содержанием Al ($R^2 = 0,9679$) и значительно положительно коррелирует с содержанием Fe ($R^2 = 0,968$) (табл. 2). Таким образом,

изменение длины волны граната имеет положительную корреляцию с соотношением содержания Fe/Al.

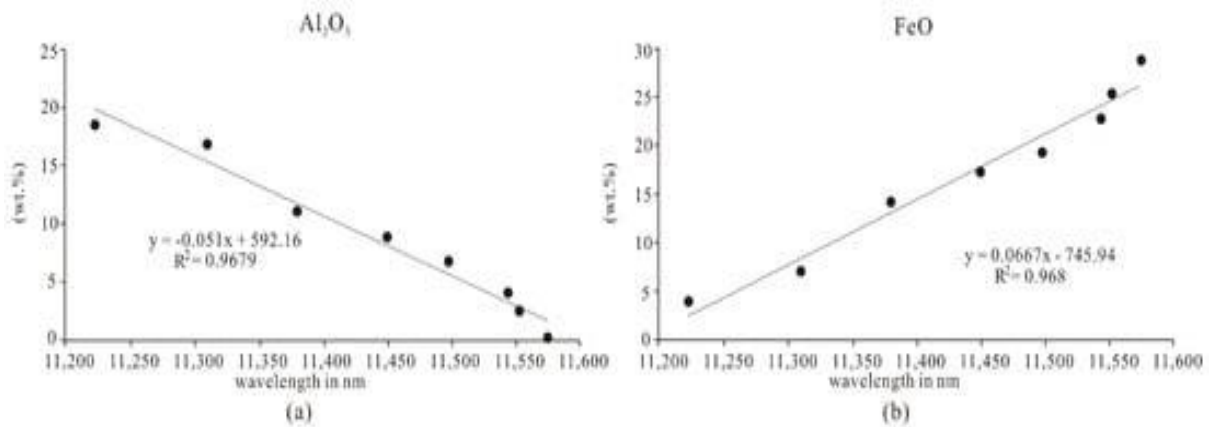


Рис. 6. Корреляция между длиной волны граната и содержанием Al₂O₃, FeO (a, b).

Табл. 2.

Результаты анализа EPMA (мас. %) и пик поглощения граната.

Sample (Dill Hole-Depth)	ZK1218- 619 m ²	ZK1616- 768 m ²	ZK1616- 737.6 m ²	ZK1616- 700.96 m ²	ZK817- 494 m ²	ZK1522- 331.5 m ²	ZK1616- 603.1 m ²	ZK3905- 152.4 m ²
Absorption peak	11,575 nm	11,553 nm	11,544 nm	11,498 nm	11,450 nm	11,380 nm	11,310 nm	11,223 nm
SiO ₂	35.73	36.27	36.25	37.29	36.54	37.72	38.76	38.33
TiO ₂	0.03	0	0	0.25	0.05	0.37	0.18	0.63
Al ₂ O ₃	0.1	2.58	4.1	6.83	8.88	11.08	16.84	18.45
Cr ₂ O ₃	0	0.04	0	0	0	0.03	0.04	0.06
FeO	28.67	25.18	22.67	19.26	17.23	14.18	7.07	3.89
MnO	0.39	0.24	0.27	0.27	0.52	0.44	0.61	0.8
MgO	0.07	0.12	0.04	0.33	0.01	0.12	0.26	0.1
CaO	33.7	34.26	34.37	34.93	34.95	35.48	35.93	36.63
Total	98.69	98.69	97.7	99.16	98.18	99.42	99.69	98.89
Si	2.97	2.98	2.99	3	2.96	2.98	2.98	2.96
Ti	0	0	0	0.01	0	0.02	0.01	0.04
Al	0.01	0.25	0.4	0.65	0.85	1.03	1.53	1.68
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	2	1.73	1.57	1.29	1.17	0.94	0.45	0.25
Fe ²⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04	0.05
Mg	0.01	0.01	0	0.04	0	0.01	0.03	0.01
Ca	3.01	3.02	3.04	3.01	3.03	3	2.96	3.03
Andradite	98.42	85.18	76.65	63.34	57.04	46.13	22.5	12.18
Grossular	0.39	13.66	22.58	34.78	41.79	52.36	75.08	85.58
Almandine + Pyrope + Spessartine	1.19	1.04	0.77	1.87	1.18	1.43	2.32	2.07

Основные элементные составы зонального граната показаны в таблице 3. Гранат имеет зональность состава и находится в пределах диапазона And_{72.15–98.45}Gro_{0.69–21.2}Alm+Sps+Pyro_{0.69–1.84}, And_{70.61–98.4}Gro_{0.75–27.78}Alm+Sps+Pyro_{0.83–1.6} (рис. 7). Результаты показывают, что эти гранаты принадлежат к твердому раствору гроссуляр-андрадит. От ядра к краю содержание Fe и Al в колебательных зонах граната сильно различается и содержание Fe увеличивается, в то время как содержание Al уменьшается. Как правило, ядро относительно богато Al, а края относительно богаты Fe. Следовательно, изменение содержания Fe/Al в колебательной зональности может влиять на сдвиг параметров спектрального пика поглощения граната.

Результаты анализа ЕРМА (мас. %) зонального граната.

Samples	ZK1213-70-1	ZK1213-70-2	ZK1213-70-3	ZK1213-70-4	ZK1213-70-5	ZK1213-70-6	ZK1213-70-7	ZK1213-70-8
SiO ₂	36.36	36.32	37.12	36.94	36.85	37.04	36.48	36.8
TiO ₂	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0
Al ₂ O ₃	3.93	2.12	1.65	0.66	0.5	1.41	0.92	4.68
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0.03	0	0
FeO	21.39	24.25	22.78	24.76	25.15	23.4	24.87	19.31
MnO	0.44	0.21	0.25	0.26	0.25	0.47	0.56	0.42
MgO	0.12	0.15	0.03	0.03	0.01	0.04	0.02	0.16
CaO	34.89	34.12	34.93	34.96	34.88	34.48	34.84	34.78
Total	97.14	97.05	96.8	97.61	97.64	96.85	97.68	96.16
Si	3.04	3.07	3.13	3.11	3.1	3.13	3.07	3.09
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0.41	0.22	0.17	0.07	0.05	0.15	0.1	0.49
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	1.3	1.42	1.41	1.5	1.52	1.43	1.51	1.2
Fe ²⁺	0.2	0.3	0.19	0.23	0.23	0.22	0.24	0.16
Mn	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.03
Mg	0.02	0.01	0	0	0	0.01	0	0.02
Ca	3.13	3.09	3.15	3.16	3.15	3.12	3.15	3.13
Andradite	76.95	87.04	89.54	95.86	96.86	91.06	94.32	72.15
Grossular	1.2	12.26	9.51	3.24	2.23	7.3	3.96	25.83
Almandine + Pyrope + Spessartine	1.84	0.69	0.93	0.9	0.9	1.64	1.72	2
Sample	ZK1213-70-9	ZK1213-70-10	ZK1213-70-11	ZK1213-70-12	ZK024-515-1	ZK024-515-2	ZK024-515-3	ZK024-515-4
SiO ₂	36.31	36.49	36.36	36.44	35.68	35.6	35.73	36.9
TiO ₂	0	0	0	0	0.05	0.04	0.04	0.62
Al ₂ O ₃	2.27	1.65	0.87	0.25	4.62	5.21	3.85	2.57
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO	23.48	23.01	24.65	24.98	22.33	21.42	23.19	22.9
MnO	0.48	0.37	0.25	0.23	0.19	0.19	0.18	0.17
MgO	0.02	0.03	0.03	0.03	0.22	0.23	0.21	0.15
CaO	34.43	34.96	35.2	335.54	34.63	34.35	34.23	33.9
Total	97	96.51	97.38	98.36	97.73	97.04	97.44	96.67
Si	3.07	3.1	3.08	3.06	2.98	2.99	3	3.11
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0.24	0.18	0.09	0.03	0.46	0.53	0.4	0.27
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	1.4	1.44	1.52	1.58	1.29	1.24	1.34	1.35
Fe ²⁺	0.25	0.19	0.22	0.24	0.27	0.26	0.29	0.27
Mn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0	0	0	0	0.03	0.03	0.03	0.02
Ca	3.12	3.18	3.19	3.2	3.1	3.09	3.08	3.06
Andradite	86.16	89.69	94.63	98.45	73.9	70.61	77.78	84.03
Grossular	12.34	9.06	4.44	0.69	24.53	27.78	20.7	14.68
Almandine + Pyrope + Spessartine	1.49	1.24	0.93	0.85	1.56	1.6	1.5	1.28
Sample	ZK024-515-5	ZK024-515-6	ZK024-515-7	ZK024-515-8				
SiO ₂	36.08	35.87	35.36	36.04				
TiO ₂	0	0.02	0.06	0				
Al ₂ O ₃	0.46	1.43	2.12	0.26				
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0				
FeO	26.26	25.82	24.76	26.7				
MnO	0.12	0.14	0.23	0.11				
MgO	0.1	0.09	0.06	0.1				
CaO	34.3	34.37	34.51	34.49				
Total	97.32	97.74	97.1	97.7				
Si	3.07	3.03	3	3.06				
Ti	0	0	0	0				
Al	0.05	0.15	0.23	0.03				
Cr	0	0	0	0				
Fe ³⁺	1.56	1.51	1.47	1.59				
Fe ²⁺	0.31	0.32	0.29	0.31				
Mn	0.01	0.01	0.02	0.01				
Mg	0.01	0.01	0.01	0.01				
Ca	3.13	3.11	3.14	3.14				
Andradite	97.15	91.36	87.4	98.4				
Grossular	1.95	7.76	11.65	0.75				
Almandine + Pyrope + Spessartine	0.88	0.87	0.91	0.83				

Note: The calculations are based on 12 oxygens.

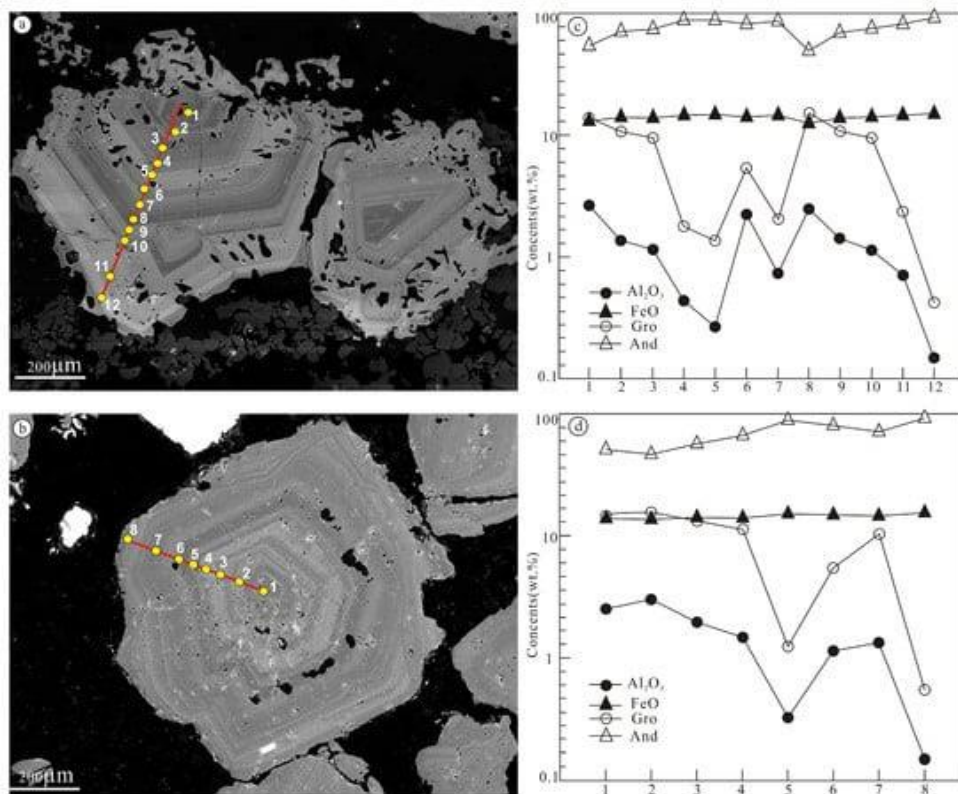


Рис. 7. Изображения BSE (слева) и профили изменения состава зонального граната. Желтые точки и белые цифры обозначают местоположение электронно-зондового микроанализа (EPMA) и номера пятен соответственно. (a, c) были образцами ZK 1213-70; (b,d) были образцами ZK 024-515.

4.5. Обсуждение.

4.5.1. Взаимосвязь между изменением длины волны и геохимией

Предполагается, что состав граната связан с минерализацией. Гранат с различным содержанием химических элементов демонстрирует сдвиги длин волн (табл. 2). Образцы, измеренные EPMA, были подтверждены как андрадитовые ($And > 50\%$) и гроссулярные ($Gro > 50\%$). Длина волны андрадита ($And > 50\%$) варьируется от 11 450 до 11 585 нм, а длина волны гроссуляра ($Gro > 50\%$) варьируется от 11 220 до 11 450 нм. Образец из ZK 1218 ($And_{98,42} Gro_{0,39} Pyg + Spe + Alm_{1,19}$) показывает пик поглощения 11,575 нм. Образец из ZK 817 ($And_{57,04} Gro_{41,79} Pyg + Spe + Alm_{1,18}$) имеет пик поглощения 11 450 нм. Образец из ZK 3905 ($And_{12,18} Gro_{85,58} Pyg + Spe + Alm_{2,07}$) имеет пик поглощения 11 223 нм. Следовательно, можно интерпретировать, что при уменьшении андрадитовой составляющей в компоненте конечных элементов граната ($And_{98,42} \rightarrow And_{12,18}$) длина волны смещается в коротковолновом направлении.

Проведенный статистический анализ состава гранатов в крупнейших в мире месторождениях скарна показывает, что гранаты в медном скарне относятся к серии твердых растворов гроссуляр-андрадит, и содержание андрадита немного выше, чем гроссуляра. Рисунок 8 показывает сравнение состава граната со спектральными

характеристиками поглощения между месторождением Цзяма и различными видами скарновых месторождений в мире.

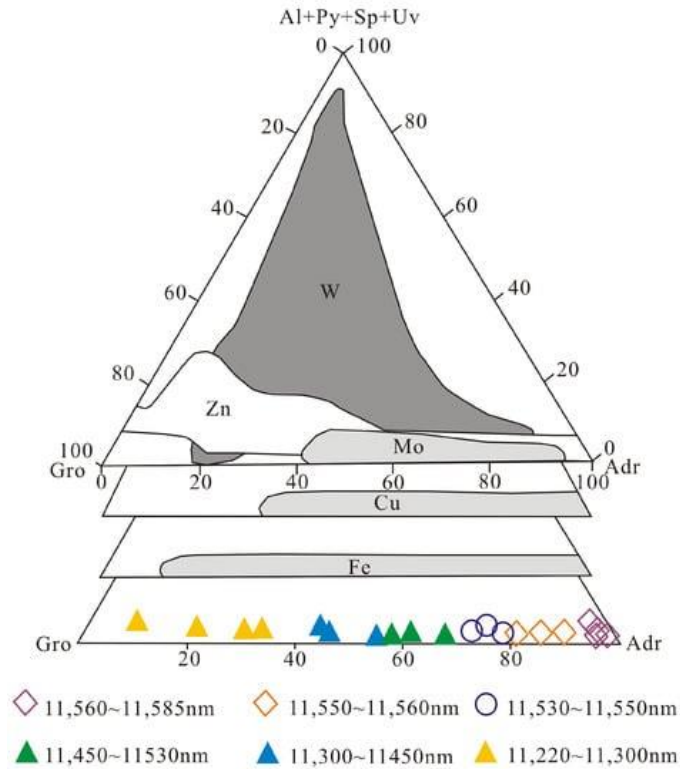


Рис. 8. Треугольная классификация граната месторождения Цзяма (Adr = андрадит; Gro = гроссуляр; Al = альмандин; Py = пироп; Sp = спессартин; Uv = уваровит).

Диапазон изменения состава граната Цзяма такой же, как и у граната в медном скарне в мире, и перекрывается с гранатом в скарне Mo, Fe и Zn. Таким образом, серия твердых растворов *Jiama grossular-andradite* тесно связана с минерализацией Cu, Mo, Fe и Zn, что согласуется с текущими результатами ГРП. Таким образом, конечные компоненты граната могут быть эффективно определены с помощью TIR.

4.5.2. Изменение металлогенической среды.

Изменения содержания и химического состава граната и пироксена в известковом скарне являются важными показателями изменения металлогенической среды. После изучения ряда месторождений скарнов в Китае предложили использовать коэффициент содержания железа (Кр) симбиотической минеральной пары пироксен-гранат в рудах для измерения индекса свойств скарнового флюида (рис. 9а). Формула такова: $Kp = \frac{N_{Fe}^{Px}(1 - N_{Fe}^{Gr})}{N_{Fe}^{Gr}(1 - N_{Fe}^{Px})}$, где N_{Fe}^{Px} представляет содержание железа в пироксене, а N_{Fe}^{Gr} представляет содержание железа в гранате. Содержание железа в различных минералах может быть рассчитано по данным электронного зондирования граната и пироксена (табл. 4 и 5). Рисунок 9а показывает, что диапазон изменения Кр невелик, указывая на то, что во время раннего метаморфического образования скарна месторождения Цзяма рН и окислительно-восстановительное состояние флюида

существенно не изменились. Ранние скарновые минералы образуются в относительно стабильной среде и обычно находятся в слабоокислом и сильно окисленном состоянии.

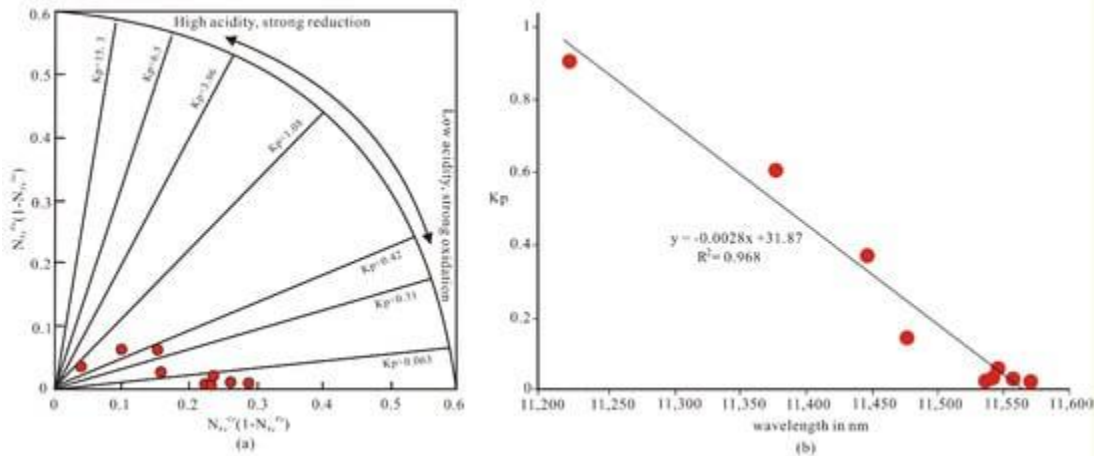


Рис. 9. Взаимосвязь между длиной волны граната и окислительно-восстановительными свойствами. (а) Схема расчета K_p . (б) Корреляция между длиной волны граната и K_p . (б)

Табл. 4.

Результаты анализа ЕРМА (мас. %) и N_{Fe}^{Gr} граната.

Samples (Drill Hole-Depth)	Absorption Peak	Elements (%)									N_{Fe}^{Gr}
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	
ZK4903–153.3 m ^a	11,480 nm	37.92	0.07	10.19	0	15.82	0.52	0.05	35.14	99.71	0.16
ZK3905–152.4 m ^a	11,223 nm	38.33	0.63	18.45	0.06	3.89	0.8	0.1	36.63	98.89	0.04
ZK1522–356.84 m ^a	11,540 nm	36.69	0.13	4.34	0	22.2	0.16	0.12	33.62	97.26	0.23
ZK721–423 m ^a	11,548 nm	36.47	0.07	4.1	0	23.22	0.28	0.04	34.18	98.36	0.24
ZK817–494.3 m ^a	11,380 nm	38.63	0.08	14.75	0	9.94	0.81	0.1	36.04	100.35	0.1
ZK817–515.1 m ^a	11,450 nm	36.87	0.88	10.38	0	15.14	0.42	0.06	34.81	98.56	0.15
ZK817–595.7 m ^a	11,558 nm	36.3	0.1	2.12	0.02	25.84	0.15	0.09	33.99	98.61	0.26
ZK1616–737.6 m ^a	11,544 nm	36.25	0	4.1	0	22.67	0.27	0.04	34.37	97.7	0.23
ZK4015–925 m ^a	11,572 nm	35.75	0.04	0.26	0.06	28.67	0.27	0.09	33.94	99.08	0.3

Табл. 5.

Результаты анализа ЕРМА (мас. %) и N_{Fe}^{Px} пироксена.

Samples (Drill Hole-Depth)	Elements (%)										N_{Fe}^{Px}	
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O		Total
ZK4903–153.3 m ^a	54.77	0	0.11	0.03	2.75	0.91	16.85	25.9	0.01	0.01	101.34	0.03
ZK3905–152.4 m ^a	54.08	0	0.38	0.09	3.63	1.27	16.15	25.72	0.14	0	101.46	0.04
ZK1522–356.84 m ^a	55.31	0	0.18	0	0.74	0.32	18.63	25.9	0.05	0.01	101.14	0.01
ZK721–423 m ^a	54.61	0.02	0.13	0	1.74	0.72	17.8	26.03	0.09	0.02	101.16	0.02
ZK817–494.3 m ^a	53.74	0	0.25	0	6.27	1.22	14.25	25.27	0.09	0	101.09	0.06
ZK817–515.1 m ^a	53.71	0.05	0.16	0.01	6.44	1.21	14.21	25.4	0.13	0	101.32	0.06
ZK817–595.7 m ^a	55.02	0	0.69	0	1.05	0.51	18.5	26.32	0	0	102.09	0.01
ZK1616–737.6 m ^a	54.84	0.01	0.17	0	1	0.53	18.17	26.1	0	0	100.82	0.01
ZK4015–925 m ^a	53.43	0	0.08	2.58	1	0.54	18.03	25.38	0	0.03	101.07	0.01

Рисунок 9b показывает, что длина волны граната имеет отрицательную линейную корреляцию со значением K_p ($R^2 = 0,968$). Таким образом, можно сделать вывод, что длинноволновые гранаты предполагают среду минерализации с относительно высокой летучестью кислорода и низкой кислотностью.

С помощью интерполяции Кригинга было завершено картирование спектра граната. Более высокое распределение значений находится вблизи центра внедрения порфиров, в то время как более низкое распределение значений находится на краю (рис. 10). Предыдущие исследования показали, что летучесть кислорода во флюиде в центре горнорудного района

Цзяма составляет $-35,8$ МПа, в то время как летучесть кислорода на краю падает до $-46,8$ Мпа. Это согласуется с результатами картирования спектра граната (рис. 10). Такой закон распределения ограничен активностью летучести кислорода, а кристаллизация андрадита усугубляет снижение летучести кислорода в жидкости, что косвенно приводит к выпадению сульфидов в осадок.

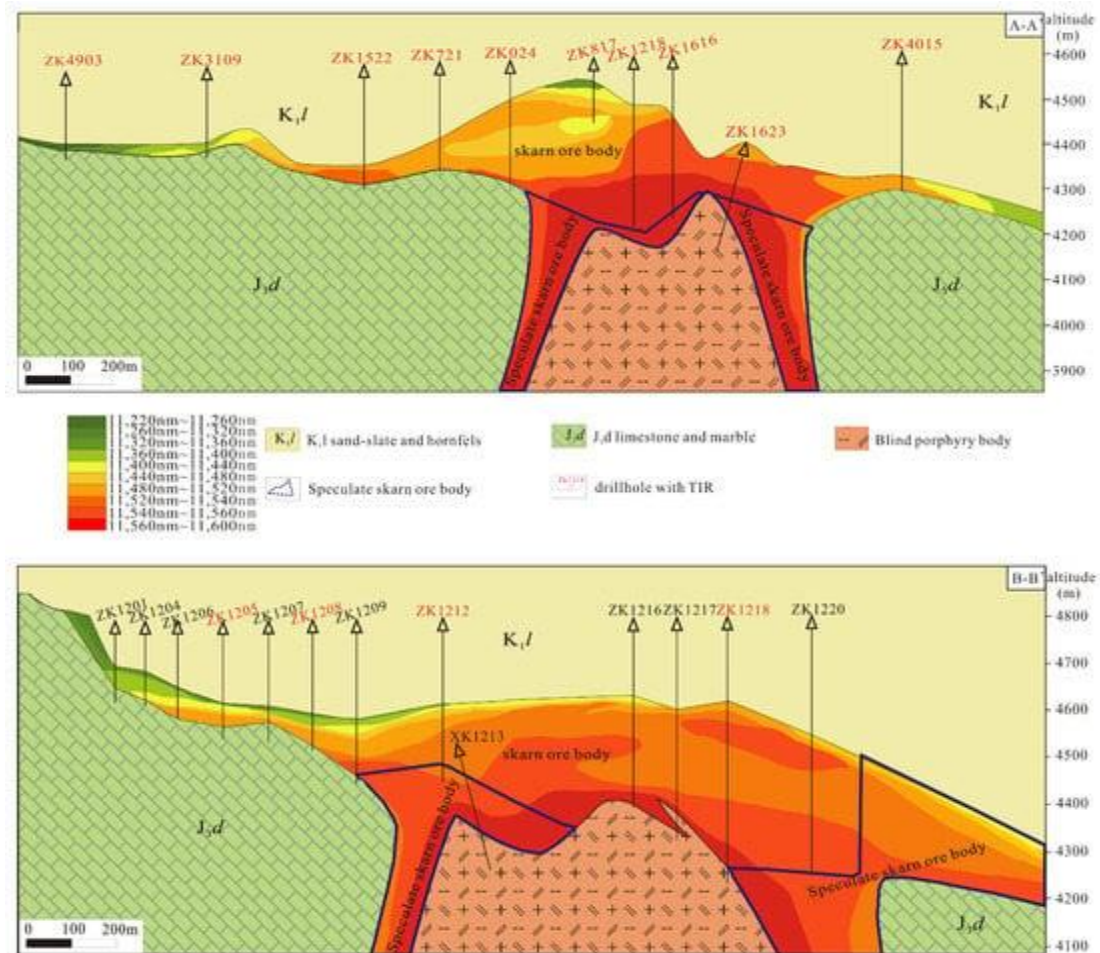


Рисунок 10. Отображение спектра граната. А-А' (вверху) и В-В' (внизу).

4.5.3. Взаимосвязь между спектрами и минерализацией

В гидротермальных месторождениях особенность поглощения Al-OH минералами группы серицитов может указывать на гидротермальный центр и оруденение, но сообщений об успешном применении SWIR при разведке месторождений скарна довольно мало. Что касается скарновых месторождений, гранат может быть использован в качестве ориентира при поиске скарновых месторождений Cu. Однако гранат можно было наблюдать только в TIR, из-за того факта, что в TIR можно обнаружить некоторые колебания атомных групп в гранате. Таким образом, в данном исследовании предпринята попытка изучить взаимосвязь между характерным пиком поглощения граната и минерализацией.

На примере бурения ZK 024, на рисунке 11а–с показано, что большая часть минерализации Мо обнаружена в образцах с коротковолновыми гранатами (<11 450 нм), в то время как длинноволновые гранаты (>11 540 нм) связаны с обогащением Си.

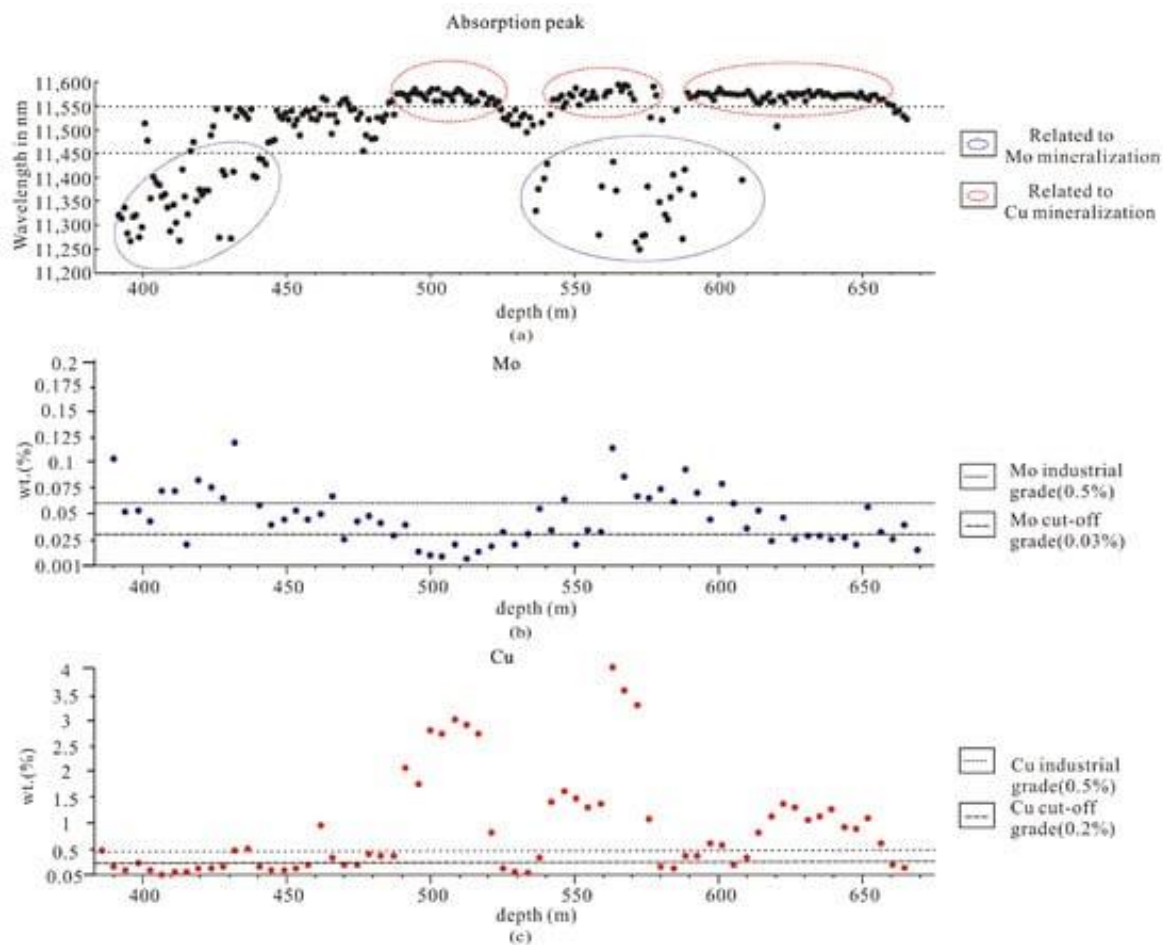


Рис. 11. Сравнение длины волны граната с содержанием Си, Мо.
 (а) Изменение пика спектрального поглощения граната ниже по скважине,
 (б) Изменение содержания Мо ниже по скважине, (с) Изменение содержания Си ниже по скважине.

Рисунок 12 демонстрирует, что при длине волны граната более 11 540 нм содержание Си быстро увеличивается и положительно коррелирует с содержанием Си, тогда как при длине волны граната менее 11 450 нм содержание Мо начинает увеличиваться и имеет отрицательную корреляцию с содержанием Мо. У этого явления может быть много причин. Предыдущие исследования показали, что Си и Мо на месторождении Цзяма имеют особенности зональности, что обусловлено разными периодами магматической активности. Си приводит к перемещению летучих компонентов и миграции Мо во флюиде с MoO_2Cl^+ . Выпадение Мо в осадок связано не только с температурой, давлением и Eh, но и со значением pH во флюиде.

Использовали SWIR и обнаружили, что Си и Мо имеют самые высокие содержания в скарне, сопровождаемом обилием белой слюды. Это связано с тем, что SO_2 , растворенный в магматической гидротермальной флюидной фазе, постепенно диссоциирует до H_2S и H_2SO_4 по мере охлаждения флюида ниже $\sim 400^\circ\text{C}$. Затем в нем образуется сероводород,

который инициирует обильное выпадение сульфидных минералов (например, халькопирита, молибденита).

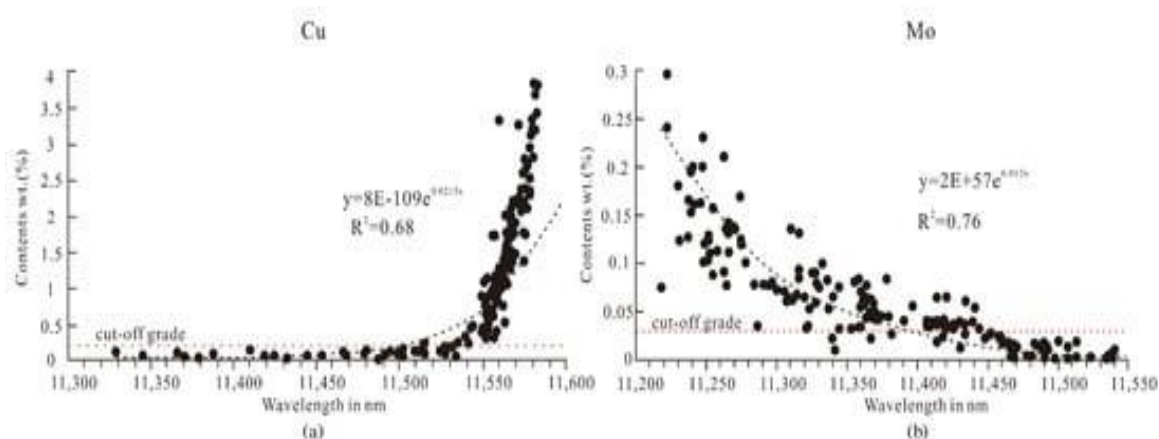


Рис. 12. Корреляция между длиной волны граната и содержанием Cu, Mo (a,b).
(образцы взяты из скважины ZK 024 и всех скважин с TIR на разрезе В-В).

Гранатизацию можно рассматривать как процесс ранней подготовки для последующего оруденения. Образование граната повысило хрупкость, что способствовало дальнейшему развитию трещин и выпадению рудных минералов в ходе более поздней гидротермальной активности. TIR-характеристики зерен граната в прогрессивном скарне и SWIR-спектральные характеристики серицита в ретроградном скарне могут лучше предсказать рудный потенциал месторождения.

4.6. Выводы

С помощью TIR-спектрометрии можно эффективно определить конечные компоненты граната и, таким образом, обеспечить формат исследований типа и генезиса месторождений:

1. Гранат, как правило, является изменяющимся минералом в скарных месторождениях. В целом, гранаты темного цвета ассоциируются с самыми длинными волнами, в то время как гранаты светлого цвета имеют самые короткие длины волн. Кроме того, в сочетании с усилением термического метаморфизма гранат в скарнизированных роговиках с более короткими длинами волн находится сверху, а гранат в скарнизированных мраморах с более длинными длинами волн - снизу.

2. Длинноволновые гранаты предполагают среду минерализации с относительно низким уровнем кислотности и высокой летучестью кислорода. Таким образом, характерный пик поглощения граната может указывать на различия в металлогенической изменчивости среды.

3. Спектральные характеристики граната тесно связаны с минерализацией. Рудное тело сосуществует в зоне граната, где расположение длины волны на уровне 11 200–11 600

нм, что играет важную роль в минерализации скарновых месторождений. Кроме того, коротковолновый гранат ($<11\ 450$ нм) тесно связан с Mo, в то время как длинноволновый ($>11\ 540$ нм) гранат тесно связан с минерализацией Cu.

4. Важно соотнести изменения длины волны граната с конкретным оруденением. В этой связи, его можно использовать как индикатор Fe/Al и степени минерализации при составлении карт гидротермально-метасоматических изменений и прогнозных карт.

5. МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ СКРЫТЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЛЕДНИКОВЫХ ОБЛАСТЯХ. (Канада) [2].

5.1. Введение.

Способность видеть сквозь этот покров, а также обнаруживать и понимать природу подстилающей рудной среды в коренных породах стала фундаментальным аспектом современных ГРП и науки о рудных месторождениях. Обнаружению погребенных месторождений полезных ископаемых с использованием различных поверхностных материалов помогли методы минералов-индикаторов, в частности, благодаря способности: (1) идентифицировать минералы, которые указывают на конкретные типы месторождений ПИ; (2) идентифицировать и эти минералы-индикаторы из образцов донных отложений; и (3) измерять химический и изотопный состав минералов-индикаторов.

Табл. 1.

Индикаторные минералы из образцов ледниковых отложений для различных типов м-ний

Deposit Type	Ore Elements	Common Indicator Minerals
Kimberlite-hosted diamonds	C	Cr-pyrope, Cr-diopside, eclogitic garnet, Mg-ilmenite, chromite, olivine, diamond
Volcanogenic massive sulphide	Cu, Pb, Zn, Ag, Au	chalcopyrite, sphalerite, galena, pyrrhotite, gold, pyrite, gahnite, staurolite, cassiterite, spessartine, sillimanite, andalusite, beudantite, jarosite, barite, tourmaline, hogcomite, nigerite
Carbonate-hosted lead-zinc	Ag, Cu, Pb, Zn	chalcopyrite, sphalerite, galena, pyrite, barite, spessartine, smithsonite, anglesite, cerussite
Gold	Au, Ag	gold, scheelite, tourmaline, rutile, sulphides, tellurides, PGM, barite, cinnabar
Magmatic Ni-Cu-PGE	Ni, Cu, PGE	pentlandite, chalcopyrite, pyrite, millerite, PGM, chromite, Cr-diopside, enstatite, olivine, Cr-andradite
Rare metals	Rare Metals	pyrochlore, columbite, Ta-minerals, allanite, zircono-silicates, apatite, monazite, fluorite, rhabdophane, arfvedsonite
Porphyry Cu-Au-Mo	Cu, Mo, Au, Ag	chalcocopyrite, chalcocite, pyrite, molybdenite, gold, silver, epidote, tourmaline, apatite, andradite, barite, monazite, rutile, titanite, zircon, jarosite, malachite, pyrolusite, magnetite
Intrusion-hosted Sn-W	Sn, W, Mo	cassiterite, scheelite, wolframite, molybdenite, chalcopyrite, Bi sulphides, sulphides, fluorite, topaz, tourmaline
Iron oxide-Copper-Gold	Fe, Cu, Au	magnetite, gold, apatite, pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, titanite, epidote
Uranium	U	uraninite (*pitchblende), thorianite, tourmaline, sulphides, monazite, allanite, zircon, baddelyite, niccolite, U-Th anatase, U-Th rutile, brannerite, magnetite

Территория последнего ледникового максимума (LGM), вероятно, составляла около 34,5 млн км², причем наибольшие площади в Северном полушарии - Лаврентийский и фенноскандинавский ледниковые щиты. За последние 2 миллиона лет большая часть

Канады была покрыта оледенением, в результате чего обнажилось только 10% поверхности коренных пород. Примерно 80% территории Канады покрыто в основном ледниковыми и связанными с ними отложениями толщиной от <1 до 300 м. За последние 30 лет методы определения минералов-индикаторов в Канаде продвинулись настолько, что теперь их можно использовать для обнаружения широкого спектра типов месторождений полезных ископаемых, покрытых ледниковыми отложениями (табл. 1).

В этом исследовании представлен обзор применений методов геохимии минералов—индикаторов с примерами из оледенелой области Канады, в частности для till – среды.

5.2. Идентификация и химия минералов.

5.2.1. По зернам >0,25 мм (средний или крупный песок).

Выделение и визуальная идентификация минералов-индикаторов из образцов ледниковых отложений зависят от характеристик, в значительной степени связанных с химией минералов, т. е. визуальной различимости плотности от умеренной до высокой. Индикаторные минералы отбираются из концентрата тяжелых минералов размерами >0,25 мм (НМС) после концентрирования и разделения пробы донных отложений с использованием различных комбинаций определения размера, плотности и магнитных характеристик. Во время оптического исследования НМС под стереоскопическим микроскопом подсчитываются минералы-индикаторы и “отбираются” отдельные зерна, процесс, который может потребовать до 3 часов для каждого образца. От нескольких до тысяч зерен можно разделить на фракции в зависимости от цвета и свойств минерала. Например, хорошо известны минералы-индикаторы кимберлита, используемые при поисках алмазов (рис. 1).

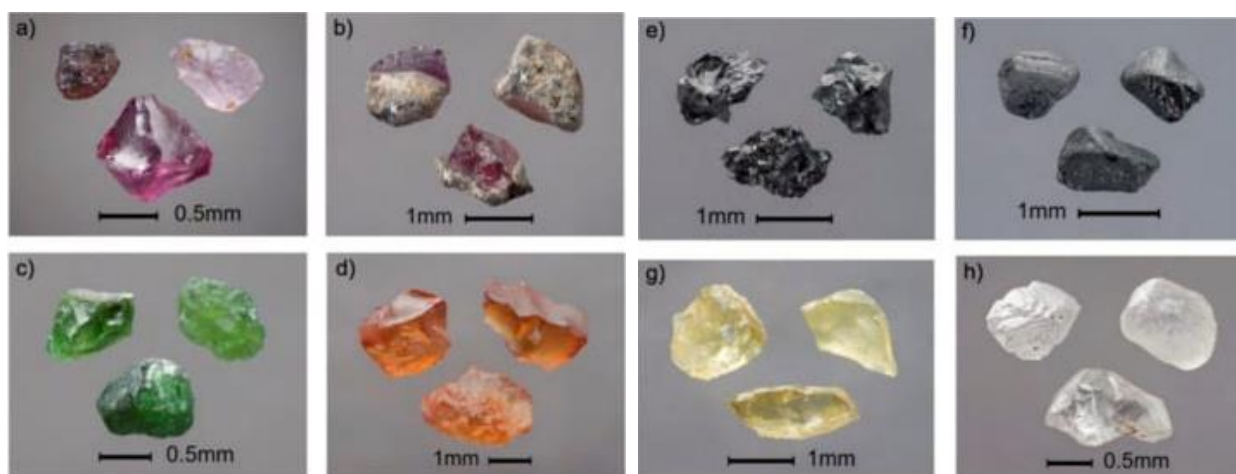


Рис. 1. Примеры изменений цвета и габитуса минералов-индикаторов кимберлита, которые можно наблюдать с помощью оптических методов: (а) Cr-пироп от фиолетового до розового; (b) Cr-пироп с темно-зелено-серыми каймами келифита (k); (c) Cr-диопсид; (d) элогитовый гранат; (e) Mg-ильменит; (f) хромит с резорбированными гранями кристаллов; (g) форстеритовый оливин; (h) алмаз.

Производство высококачественных НМС, а также идентификация и отбор минералов опытными специалистами жизненно важны на первом критическом этапе любого исследования химического состава минералов-индикаторов. Выбранные минеральные зерна обычно укладываются эпоксидной смолой организованными рядами (рис. 2А, В), отполированный и покрытый углеродом для исследования с использованием микроаналитических методов. Традиционный индикаторный отбор минералов с содержанием НМС $>0,25$ мм в пробах почвы в оледенелых областях использовался более 50 лет, в основном при поисках месторождений золота и алмазов.

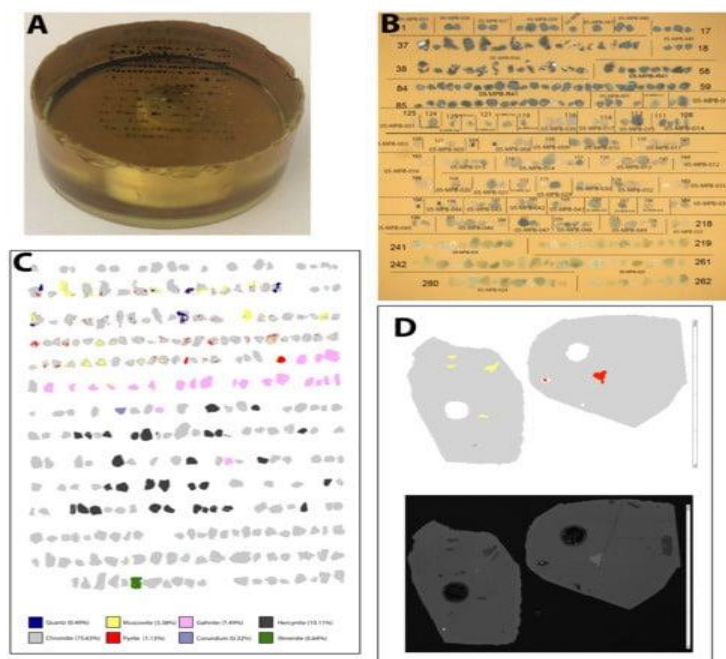


Рис. 2. Процесс по химии минералов-индикаторов от монтажа до лазерного абляционного анализа. (А) Минеральные зерна с эпоксидным покрытием. (В) Оптическая стереобинокулярная микрофотография отшлифованных зерен. (С) Обработанное в ложных цветах изображение минеральных зерен с анализом выделения минералов (MLA). (D) Изображение MLA (вверху) зерен хромита (серого) с включениями (красного, желтого) и изображение вторичных электронов обратного рассеяния (внизу); видны круглые пятна лазерной абляции 50 мкм в каждом зерне. Масштабная планка составляет 500 мкм.

5.2.2. По зернам $<0,25$ мм (от ила до мелкого песка).

Наиболее экономичный по затратам времени способ определения минералов-индикаторов размерами $<0,25$ мм (средний ил и более мелкие частицы) НМС образца донных отложений использует автоматизированную минералогию. Минеральные зерна в этом диапазоне размеров слишком малы и слишком многочисленны для визуальной сортировки, идентификации и подсчета. Вместо этого можно использовать автоматизированные методы минералогии для идентификации минералов (10 000-100 000) в этой фракции меньшего размера. Фракция НМС $<0,25$ мм может быть дополнительно просеяна на фракции еще меньшего размера (например, 185-250 мкм, 125-250 мкм или <64 мкм), а затем дробь ($\sim 0,2-0,4$ г) фракции определенного размера монтируется в виде однослойной эпоксидной основы, содержащей 1000 зерен (рис. 3). Лучшему физическому

разделению отдельных зерен может способствовать тщательное перемешивание с порошкообразным мелкодисперсным графитом высокой чистоты в качестве разделителя (~1:1 графит к образцу по массе). Это значительно сокращает цифровое разделение, необходимое в постаналитическом рабочем процессе. Затем эти образцы тщательно полируются, покрываются углеродом и исследуются с использованием автоматизированных методов.

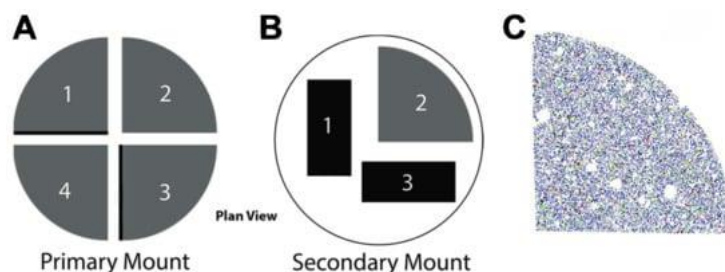


Рис. 3. Пример схемы монтажа till в два этапа.

(А) Первичная зернистость была разделена на четвертинки, и три четверти переориентированы и превращены в (Б) вторую зернистость, которая была разделена на четвертинки, и три четверти переориентированы, чтобы отобразить одну базальную поверхность и две поверхности поперечного сечения для анализа. (С) Четверть выходного сигнала ложного цвета MLA помечена цифрой “2” в В.

5.3. Электронные аналитические методы.

Традиционно для изучения пространственного распределения вторичных электронов обратного рассеяния (SEM) используется сканирующий электронный микроскоп (BSE), который отражает различия в среднем атомном номере площади зерна. Это сканирование выполняется в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (EDS) для определения относительных концентраций элементов в минеральных фазах (рис. 4) и минералогии.

Целями использования SEM являются: (1) подтверждение минералогии, которая была определена путем визуальной идентификации; (2) документирование ассоциаций минералов; (3) документирование текстуры и морфологии минералов (форма, округлость, размер и т.д.); и (4) определение оптимальных минеральных зерен для дальнейшего, более дорогостоящего, химического анализа минералов. Полное определение характеристик одного оксидного покрытия с 200-500 зернами может занять от 6 до 12 часов на традиционном SEM опытным специалистом. Последние достижения в области автоматизированной сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) трансформируют анализ скоплений минеральных зерен. Трудоемкие и качественные описания минералов теперь заменены быстрым, количественным и воспроизводимым SEM-анализом. Эти автоматизированные методы SEM обеспечивают подтверждение минералогии, количественную оценку структуры и морфологии минералов и сокращают время анализа зернистости до 1-2 часов.

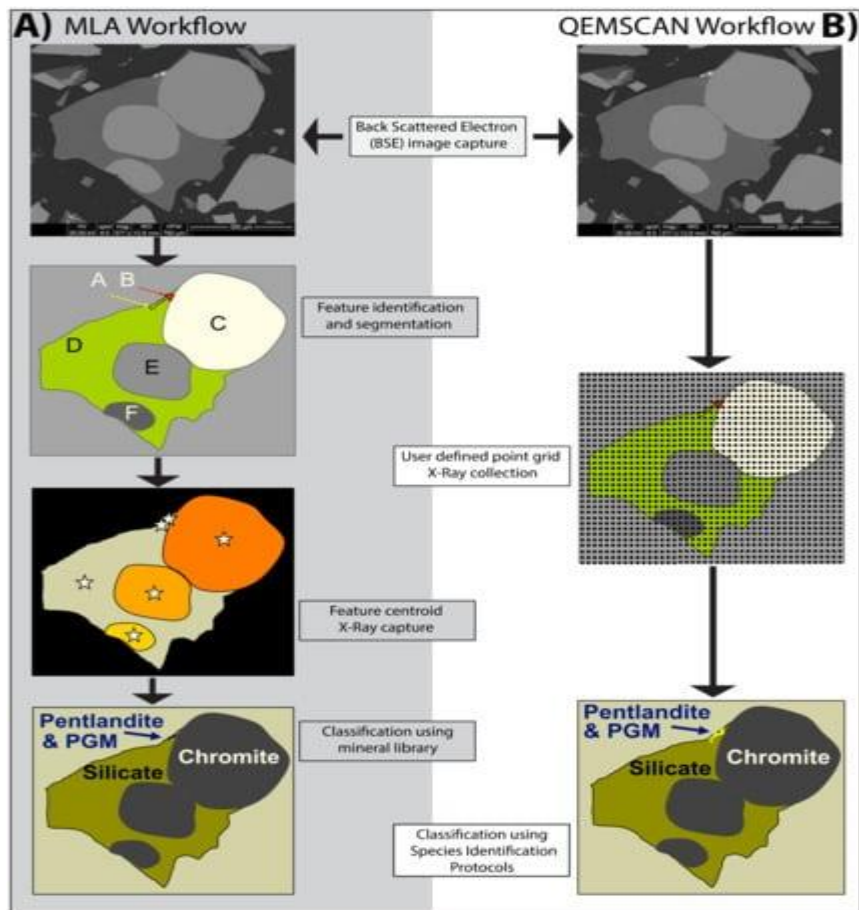


Рис. 4. Пример рабочего процесса выборки для автоматизированной минералогии. (A) mineral liberation analysis (MLA) и (B) QEMSCAN™.

Самым популярным поставщиком автоматизированной SEM является компания FEI; которая предлагает оборудование на основе вольфрама или полевых эмиссионных пистолетов, которые могут сочетаться либо с QEM-SCAN®, либо с программным обеспечением MLA. Анализ высвобождения минералов (MLA) изначально был разработан Университетом Квинсленда, Австралия (JKTech); QEMSCAN® был разработан CSIRO, Австралия. Оба программных пакета лицензированы и находятся в стадии разработки нового программного обеспечения в рамках программного пакета MAPS. С распространением приложений автоматизированной минералогии для определения характеристик поверхностных сред нашли применение несколько дополнительных программно-аппаратных платформ, включая интегрированный анализатор минералов TESCAN (TIMA), ZEISS Min SCAN и Oxford Instruments IncaMineral.

MLA-автоматизированная минералогия основана на изображениях BSE высокого разрешения, анализе изображений и элементной химии из EDS. Существует несколько различных режимов сбора данных MLA (например, XBSE, SPL, XMOD), однако большинство из них основаны на сборе изображений BSE, которые объединяются для создания мозаичного изображения скопления зерен в интересующей области (рис. 4). Индивидуальное изображение BSE в оттенках серого (диапазон 0-255) используется для

удаления эпоксидной смолы с изображений, используя определенное пользователем значение (~ 10), что позволяет выделить и проанализировать центроидное изображение сегментированных зерен и минералов на отдельные частицы. Затем программное обеспечение MLA собирает полный спектр рентгеновского излучения (EDS) в центре каждой частицы (рис. 4) за определенное пользователем время выдержки. При обработке после сбора полный рентгеновский спектр сравнивается с пользовательской библиотекой минералов EDS и изображением BSE для создания согласованного набора данных, который включает карту минералов в ложных цветах (рис. 2С), модальную минералогию, размер зерен, минеральные ассоциации (залегание и взаимосвязь), свойства частиц (округлость, площадь, форма) и выделение минералов.

QEMSCAN[®] - автоматизированная минералогия принципиально отличается от MLA тем, что основана на быстрой идентификации минералов с помощью точечного анализа на мелко разнесенной сетке. При большинстве рутинных анализов QEMSCAN[®] собирает изображения BSE для создания мозаичного изображения зернистости; однако во время автоматизированного измерения система собирает спектры EDS по заранее определенной сетке (аналогично модальному подсчету с использованием петрографического микроскопа). QEMSCAN[®] использует спектры EDS в сочетании с данными изображений BSE для определения участков минералов, сводя к минимуму сбор справочных данных. При сканировании минеральных фаз собирается спектр EDS с малым количеством элементов, что позволяет сверхбыстрое распознавание большинства минералов. QEMSCAN[®] также отличается от MLA способом определения минералогии. В MLA минералы идентифицируются путем сравнения неизвестных EDS с определяемой пользователем базой данных EDS по известным минералам. В QEMSCAN[®] встроенная библиотека из 72 эталонных спектров элементов используется для построения составного элементного спектра, который затем используется в сочетании с определяемыми пользователем протоколами идентификации видов (SIP) для идентификации отдельных минералов. В дополнение к выходным данным, аналогичным MLA, QEMSCAN[®] создает карты элементов и минералов.

BSE-изображения минералов-индикаторов, полученные с помощью MLA или QEMSCAN[®], и изображения в ложных цветах, полученные с помощью встроенных индикаторных минералов (рис. 2С), имеют много преимуществ перед традиционной оптической микроскопией: (1) измерение данных о составе; (2) измерение тысяч точек на образец; (3) повторяемые и количественные измерения; (4) полностью автоматизированный рабочий процесс; (5) более быстрое время обработки; (6) требуется меньше обучения идентификации минералов; (7) данные анализа, рассчитанные методом минералогии; (8)

разрешение в микронном масштабе; (9) возможность измерения и сравнения размера зерен; и (10) лучшее определение точек анализа для зерен со сложной структурой (например, полиминеральных) и для выбора зерен для химического или изотопного анализа *in situ*.

Встречаемость и модальная количественная оценка отдельных тяжелых минералов в тилле имеет большое значение для определения последовательности распространения ледников во многих программах ГРП (например, золота); однако многие зерновые массивы НМС дополнительно характеризуются по химическому составу отдельных минералов.

Количественное определение основных элементов может быть быстро получено для многих элементов с помощью программного обеспечения EDS с использованием SEM с пределом обнаружения от 2000 до 10 000 ppm ($Z > 4$). Однако, поскольку EDS требует, чтобы отдельные рентгеновские спектры были отделены от других рентгеновских спектров при анализе минералов, некоторые энергии рентгеновского излучения невозможно отделить от фонового излучения (высокий предел обнаружения) или от рентгеновских спектров других элементов (т. е. перекрытие пиков). Большинство современных детекторов EDS имеют энергетическое разрешение от 130 до 160 эВ (половина максимальной ширины). Например, количественный анализ молибденита (MoS_2) с помощью EDS выполнить непросто, поскольку альфа-линия Mo L находится на уровне 2,2930 кэВ и перекрывается с альфа-линией Sk на уровне 2,3070 кэВ.

Чаще всего минералы-индикаторы анализируются на наличие основных и второстепенных элементов с помощью электронно-зондового микроанализатора (EPMA). В принципе, EPMA очень похож на SEM, поскольку источник электронов и фокусирующая колонка почти идентичны. Однако EPMA и SEM собирают рентгеновские данные по-разному. Оба прибора собирают химические спектры с помощью детектора EDS, но в EPMA спектры также собираются с помощью спектроскопии с дисперсией длин волн (WDS). Во время сбора данных WDS спектры разделяются путем механической дифракции рентгеновских лучей на длины волн, которые индивидуально измеряются детектором. Большинство современных EPMA оснащены спектрометрами с дисперсией до 5 длин волн, которые позволяют одновременно измерять пять элементов. EDS и WDS имеют свои преимущества и недостатки. EDS может быстро получить полный спектр рентгеновского излучения за 10 секунд; в то время как WDS требует много времени, поскольку для измерения каждого отдельного элемента требуется перемещение дифракционного кристалла. Большая часть спектральных помех, возникающих при EDS, может быть устранена благодаря высокому энергетическому разрешению WDS (~10 эВ). Самым большим недостатком систем EDS и WDS являются пределы обнаружения (~0,1 и 0,01% соответственно) большинства элементов в характеристике химического состава минералов

и неспособность WDS количественно определять легкие элементы, такие как углерод. Однако самым большим преимуществом EPMA является небольшой объем выборки и пространственное разрешение, особенно при использовании полевой эмиссионной аппаратуры.

5.3.1. Методы, основанные на рентгеновских лучах

Характеристика минералов и их анализ с помощью микро-энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного картирования (μ -EDXRF) становится обычным неразрушающим методом идентификации и определения химического состава минералов. Эти настольные приборы аналогичны рентгеновскому микро-пучку синхротронного излучения (SR- μ XRF), однако используют гораздо более низкие энергии источника (например, 50 кэВ против >2 ГэВ), являются менее дорогими и более широко доступными. Идеально подходящий для любых геологических материалов, включая рыхлые гранулы НМС, μ -EDXRF дает оптимальные результаты на плоских полированных поверхностях из-за неблагоприятного затенения флуоресценции на шероховатых поверхностях. Достижения в области капиллярной оптики фокусируют рентгеновские лучи, создавая небольшой пучок (~ 5 - 20 мкм), что позволило разработать настольные приборы μ -EDXRF с высоким пространственным разрешением, такие как M4 Tornado (Bruker Nano GmbH, Германия). Как и во многих из этих приборов, размер луча, время пребывания и атомная масса могут сильно влиять на пределы обнаружения, однако в целом для большинства элементов пределы обнаружения >10 ppm (LOD) достижимы в геологических средах.

Bruker M4 Tornado μ -EDXRF использует программное обеспечение, подобное MLA и QEMSCAN, усовершенствованную систему идентификации и определения характеристик минералов (AMICS), и представляет собой новейший программный пакет для автоматической идентификации и количественного определения минералов. Программное обеспечение AMICS разделено на 3 части, которые включают: (1) Investigator, пакет управления приборами μ -EDXRF и сбора данных; (2) AMICS Process, пакет обработки и анализа данных и; (3) Minerals TManager, пакет управления базой данных ПИ. В программе Investigator можно установить, сохранить и вызвать несколько параметров, включая пространственное разрешение, сетку частиц (рис. 5А) и время пребывания, а также назначить базу данных минералов для оперативной классификации.

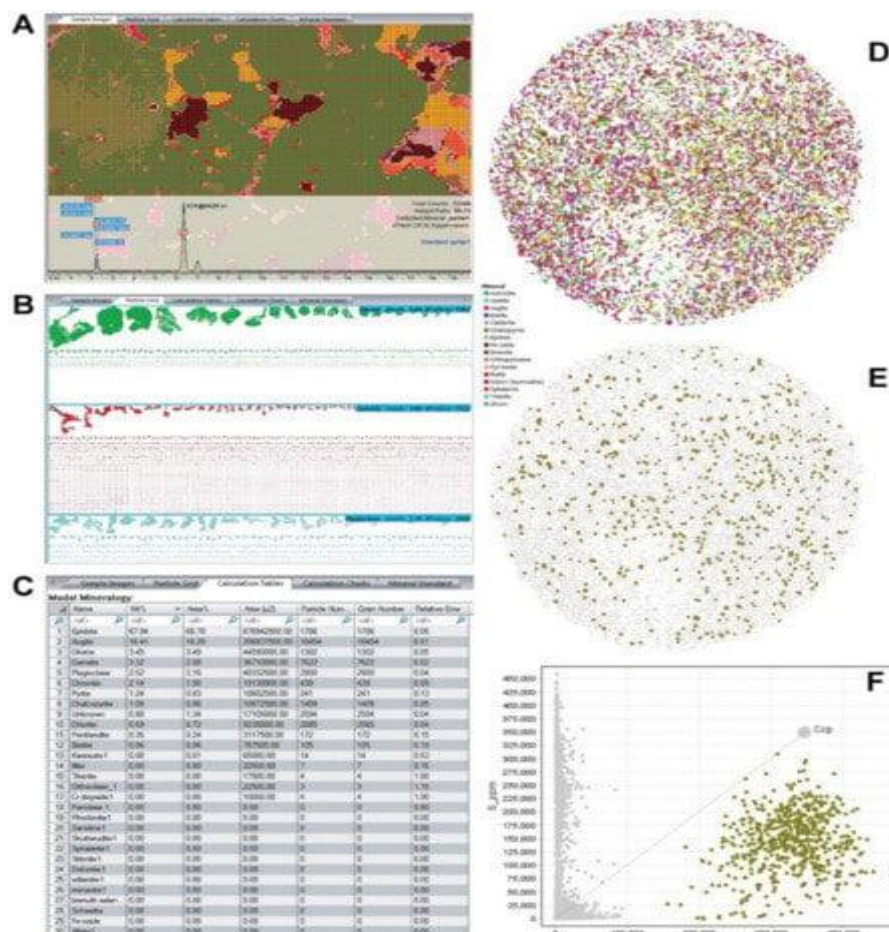


Рис. 5. Примеры анализа данных μ -EDXRF AMICS.

(A) Образец с ложным цветом, классифицированный с помощью программного обеспечения M4 Tornado Minerals TD Manager. (B) Размер и минералогия (оливин, гранат и плагиоклаз), отсортированная по сетке частиц. (C) Таблица отсортированных расчетов, включающая мас. %, площадь,% и количество частиц. (D) Изображение образца 2,5-см в ложном цвете. (E) Изображение образца 2,5-см, отфильтрованное для халькопирита (оливково-зеленого). (F) Двумерный график зависимости S (ppm) от Cu (ppm), отфильтрованный Cu >150 000 ppm в ioGAS™ для выявления зерен халькопирита.

Последующий анализ позволяет AMICS Process создавать мозаику интенсивности рентгеновского излучения (аналогичную мозаике BSE в MLA или QEMSCAN), которая отражает средний атомный номер (Z) отдельных пикселей изображения. Сетка частиц ложного цвета (рис. 5A) может быть отсортирована по площади внутри каждой группы (рис. 5B), что позволяет группировать частицы по минералогии, вычислять модальную минералогию (мас.%, площадь, количество частиц и т.д. (рис. 5C) или анализ или распределение элементов. В рамках AMICS Process могут быть созданы образцы изображений, отражающие классификацию минералов (рис. 5D), или могут быть отфильтрованы для выделения и поиска конкретного минерала (ов), представляющего интерес (рис. 5E). Кроме того, AMICS Process также позволяет экспортировать данные о содержании основных и микроэлементов, уменьшенные по основным параметрам, для использования в программном обеспечении для анализа данных, таком как ioGAS (REFLEX, Австралия) или через сервисы, такие как Portable Spectral Services (рис. 5F).

μ -EDXRF имеет несколько явных преимуществ перед методами, основанными на SEM. Во-первых, средняя стоимость прибора μ -EDXRF, такого как Bruker M4 Tornado, составляет порядка \$ 200 тыс. долларов США, тогда как приборы SEM, оснащенные MLA/QEMSCAN, составляют > \$1 млн. долларов США. Во-вторых, количественный анализ μ -EDXRF может быть выполнен на различных средах и, в отличие от количественного анализа MLA/QEMSCAN, не требует покрытия проводящим слоем (например, углеродом или золотом), что делает материал доступным для повторного или альтернативного инструментального анализа. В-третьих, при использовании аналогичного пространственного разрешения на идентичных образцах с простой текстурой (например, эпоксидных креплений НМС) определение характеристик AMICS μ -EDXRF выполняется быстрее, чем MLA или QEMSCAN, что делает такие приборы, как Bruker M4 Tornado, идеальными для быстрого определения начальных характеристик. В-четвертых, μ -EDXRF может одновременно обеспечивать минералогическую идентификацию и определять содержание основных и микроэлементных элементов. Методы, основанные на SEM, ограничены EDS, требующими дополнительного использования методов, основанных на масс-спектрометрии для количественного определения микроэлементов. Одним из основных негативных аспектов μ -EDXRF является пространственное разрешение. Приборы Field emission gun MLA способны проводить субмикронный анализ, в то время как капиллярная оптика μ -EDXRF ограничивает разрешение ~ 5 мкм.

5.3.2. Методы, основанные на масс-спектрометрии

За последние 15 лет применение LA-ICP-MS для характеристики химии минералов расширилось и включает широкий спектр минералов. Концептуально применение лазерной абляции для химического и изотопного анализа минералов является простым, хотя и разрушительным методом. Коротко импульсный (от фемто-до наносекундного) лазер удаляет небольшой объем ($5-8000$ мкм³) образца минерала в течение 10 секунд. Во время абляции минерал превращается в пар и аэрозольные компоненты. Затем этот материал непрерывно переносится в газообразном носителе Ar или He, ионизируется в плазме с индуктивно связанной связью и анализируется по массе либо квадрупольным, либо магнитно-секторным масс-спектрометром.

Существует несколько параметров прибора, которые необходимо оптимизировать для измерения элементного и изотопного состава минерала с помощью LA-ICP-MS; к ним относятся (1) размер лунки лазера; (2) длина волны лазера; (3) частота лазерных импульсов; (4) масс-спектрометр; (5) стандарты соответствия матрицы; и (6) калибровка кривой. Большинство приборов для лазерной абляции способны регулировать размер лазерного луча от 1-2 до 300 микрон, однако большинство анализов завершаются при ~ 30 микронах

(рис. 2D). Если лазерная «шахта» слишком мала, удаляется недостаточно материала для создания подходящего сигнала в масс-спектрометре. Если лазерная шахта слишком велика, детектор масс-спектрометра может перенасыщаться или выходить за пределы калибровочной кривой элемента.

Существует консенсус в отношении того, что более короткие длины волн и более высокая частота лазерных импульсов позволяют получать данные, требующие меньшего количества поправок на элементное и изотопное смещение. При анализе минералов лазер с более короткой длиной волны (т. е. 193 нм против 213 нм) создает плоское дно и острые стенки абляционной ямы. Более высокая частота пульсаций (т. е. фемтосекунда по сравнению с наносекундой) минерала может вызывать меньший тепловой нагрев при меньшем содержании вторичных конденсатов.

В конечном счете, способность LA-ICP-MS измерять данные по элементам и изотопам низкой концентрации зависит от масс-спектрометра, работающего в паре с системой лазерной абляции. Существуют три варианта масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой для использования в лазерной абляции: (1) Квадрупольный; (2) Время полета; (3) Одиночный коллектор с высоким разрешением; и (4) мультиколлектор с высоким разрешением.

На сегодняшний день наиболее распространенным масс-спектрометром, используемым в исследованиях химии минералов методом лазерной абляции, является квадрупольный масс-анализатор. Эти приборы фильтруют ионы, образующиеся в плазме, по массе и заряду (m/z) по мере их прохождения к детектору, используя переменное постоянное напряжение на четырех параллельных стержнях из нержавеющей стали. Регулируя постоянное напряжение на квадруполях, переходные ионы, создаваемые при лазерной абляции, могут быть отфильтрованы и проанализированы на большинство элементов периодической системы за миллисекунды.

Времяпролетные масс-спектрометры нашли меньшее применение для лазерной абляции в геологических науках. Однако они идеально подходят для извлечения выгоды из чрезвычайно быстрого вымывания новых абляционных ячеек и более высоких частот лазерного излучения. Эти приборы на основе плазмы используют разницу в баллистическом перемещении и кинетической энергии масс легких и тяжелых изотопов в вакууме и потенциал заряда для разделения соотношений массы и заряда за короткие промежутки времени. Современные времяпролетные масс-спектрометры могут выполнять полное массовое сканирование со скоростью ~ 30 мкс, обеспечивая 33 000 полных массовых сканирований в секунду. Первые времяпролетные масс-спектрометры не обладали чувствительностью квадрупольных масс-анализаторов, однако недавние

исследования показали чувствительность, которая конкурирует с отраслевыми полевыми приборами, и допускают однозначные доли на миллион для однократного лазерного импульса из лазерного пятна диаметром 10 мкм.

В масс-спектрометрах высокого разрешения ионы, образующиеся при лазерной абляции и в индуктивно связанной плазме, проходят по изогнутой траектории полета через магнитные и электрические поля для рассеивания ионов в соответствии с их импульсом и поступательной энергией. Регулируя магнитные и электростатические поля, переходные ионы, поступающие на детектор (детекторы), можно изменять в зависимости от массы. Из-за такой геометрии массовое разрешение этих приборов превосходит разрешение квадрупольных приборов (например, $\sim 10\,000$ против ~ 600 соответственно). Таким образом, доли единицы массы могут быть эффективно разделены во время анализа, что позволяет отделить многоатомные примеси.

Для эффективного прохождения ионов как через магнитный, так и через электрический секторы ионы ускоряются при гораздо более высоких энергиях, чем в квадрупольных приборах (например, 10 кВ против 10 эВ соответственно). Таким образом, создается меньшее рассеяние ионов и наблюдаются более низкие пределы обнаружения с помощью приборов с высоким разрешением. Для многих применений в химии минералов масс-спектрометр с высоким разрешением обычно имеет только один детектор. Однако в приложениях, где измеряются изотопные соотношения, приборы с высоким разрешением обычно имеют несколько детекторов (известных как мульти коллекторные). Эти приборы могут измерять отдельные изотопы (т.е. ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) одновременно, без регулировки магнитного или электрического секторов, что обеспечивает превосходные изотопные соотношения.

Квадрупольные масс-спектрометры и масс-спектрометры высокого разрешения имеют свои преимущества и недостатки при химическом анализе минералов с использованием лазерной абляции. В квадрупольных приборах широкий диапазон элементов (например, m/z) может быть проанализирован очень быстро по сравнению с приборами сектора магнитного и электрического поля. В приборах с высоким разрешением магнитный сектор необходимо отрегулировать и дать ему стабилизироваться перед анализом следующего диапазона масс. Учитывая непостоянный характер лазерного абляционного анализа, квадрупольный прибор гораздо лучше подходит для анализа минералов в образцах с различной массой элементов (например, редкоземельных элементов, U, Pb). При незначительных различиях масс (<30%) необходимы очень маленькие углубления лазерной абляции (<10 мкм) или изотопные соотношения, для которых масс-спектрометры высокого разрешения обеспечивают значительно более высокую точность и пределы обнаружения.

Многоэлементный анализ микроэлементов методом LA-ICP-MS требует использования подходящих эталонных материалов с аналогичным составом матрицы и калибровки с использованием нескольких внешних стандартов с широким диапазоном содержания элементов. За последние 10 лет были предприняты усилия по поиску или созданию соответствующих матрице стандартов с переменными, но однородными концентрациями микроэлементов (т.е. 10, 100, 500 ppm), что необходимо для создания стандартных калибровочных кривых и количественного определения элементов. Многие из этих исследований были сосредоточены на шлифах, которые были созданы из стандартных образцов каменного порошка или путем добавления стандартных образцов каменного порошка в различных концентрациях. Использование этих стандартов в сочетании с данными EPMA теперь позволяет проводить надежную количественную оценку многих микроэлементов в минералах с помощью LA-ICP-MS.

5.4. Минералы-индикаторы рудных месторождений ледниковых областей.

5.4.1. Вулканогенные массивные сульфидные месторождения (VMS).

Для содействия разведке вулканогенно-массивных сульфидных месторождений (VMS) на севере Канады было завершено исследование индикаторных минералов архейского VMS месторождения Izok Lake Zn-Cu-Pb-Ag (рис. 5) в Нунавуте.

В период с середины по конец Висконсина течение льда с юго-запада, за которым последовал ледяной поток с запада на запад-северо-запад, выветрило индикаторные минералы из минерализованной коренной породы и перенесло их вниз по льду.

Образцы минерализованных коренных пород, а также пробы почвы подо льдом на месторождении Izok Lake (рис. 5) и обработаны для извлечения HMCS ($>3,2$ г/см³), из которых с помощью оптических методов были исследованы неферромагнитные фракции тяжелых минералов размерностью 0,25-0,5, 0,5-1,0 и 1,0–2,0 мм. Зернистость минералов-индикаторов, извлеченных из образцов коренных пород, была сначала исследована с помощью MLA-ESEM для количественной оценки модальной минералогии, минеральных ассоциаций (рис. 6), формы и размера зерен, чтобы определить минералы, которые можно было ожидать в образцах till.

EPMA была завершена для отбора минералов-индикаторов для подтверждения визуальной идентификации и характеристики состава микроэлементов. Индикаторные минералы, обнаруженные в минерализованных коренных породах и во льду месторождения, включают: халькопирит, галенит, сфалерит, халькопирит и ганит (Zn-шпинель) (рис. 7).

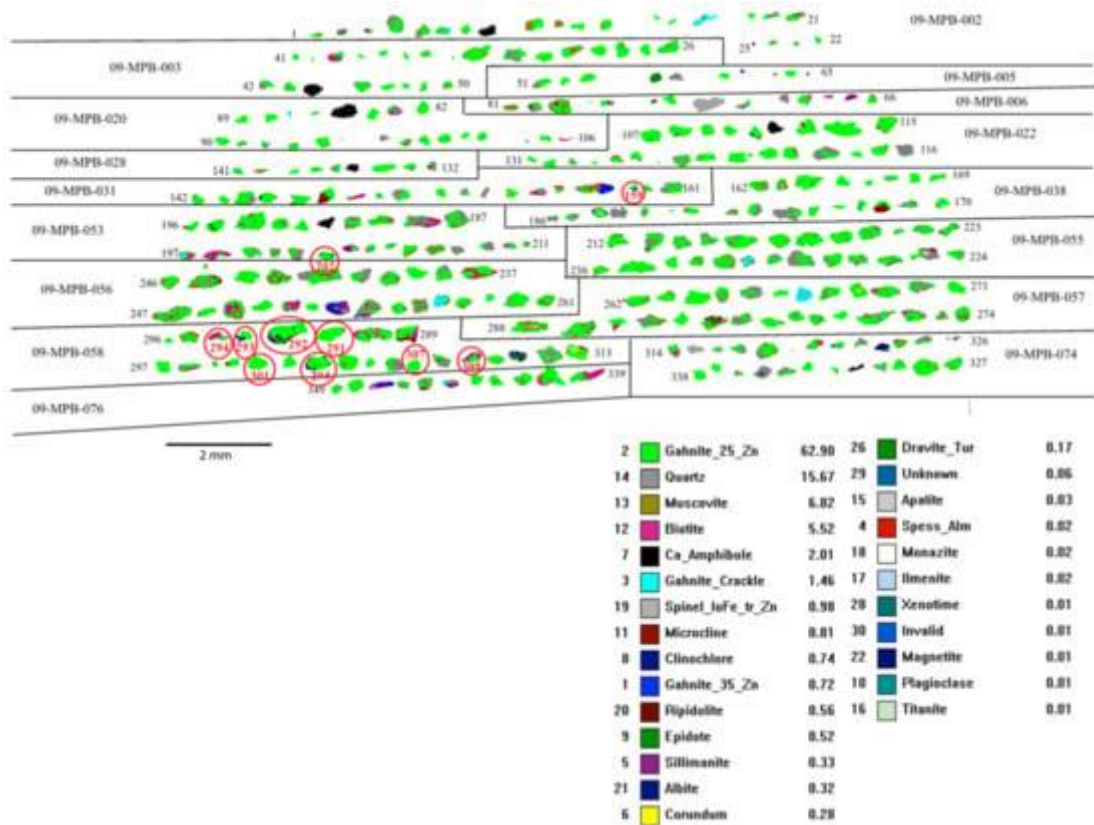


Рис. 6. MLA-SEM изображение ганита в образцах Izok Lake.

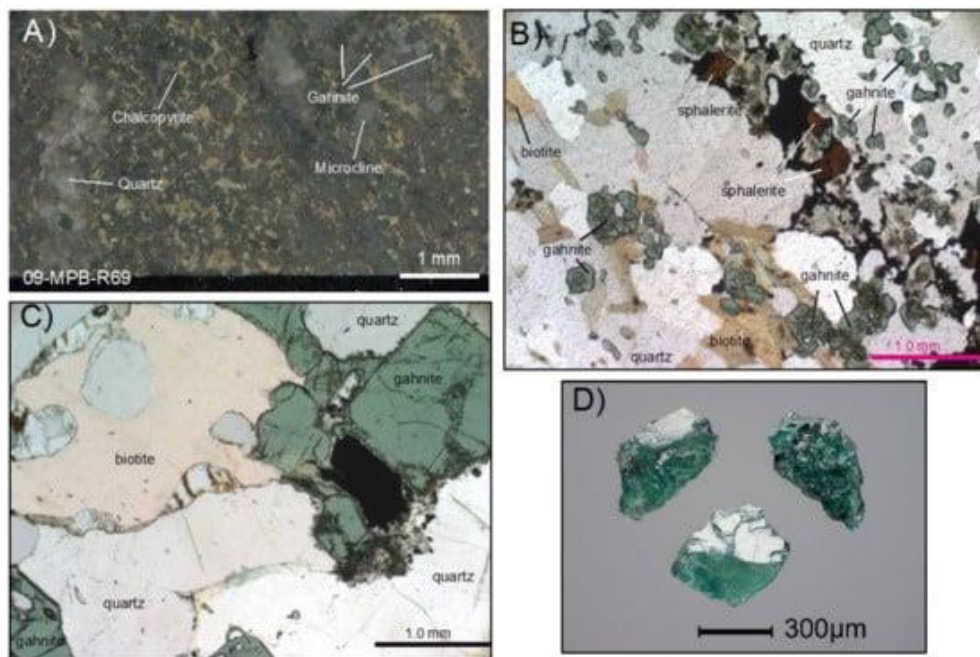


Рис. 7. Зерна ганита в коренных породах и образцах till из озера Изок: (A) полированный фрагмент керна; (B, C) полированные тонкие срезы; (D) зерна концентрата тяжелых минералов образца till

Распределение ганита в тилле отражает обе фазы ледостава, образуя широкий ледниковый веер во льду месторождения (рис. 8). Данные EPMA были использованы для определения диапазона состава (богатого Mg по сравнению с богатым Fe) ганита (рис. 9), показывающий, что большинство зерен в тилле богаты железом, а более редкие зерна с высоким содержанием Mg были получены из центральной зоны месторождения.

Минеральный состав налипшей пустой породы обозначен различными цветами, обозначенными в легенде. Номера образцов указаны на внешних сторонах изображения, а номера зернистости - в конце каждой строки. Красными кружками обозначены те зерна, для которых химический состав минералов LA-ICP-MS/EPMA является аномальным.

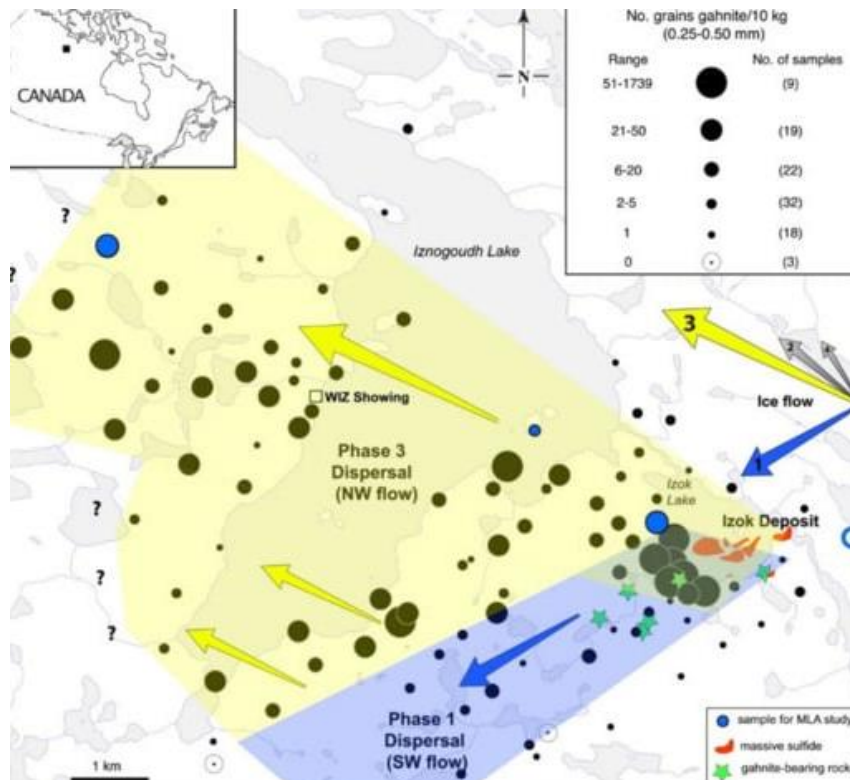


Рис. 8. Веерообразное распределение содержания ганита во фракции тилля 0,25–0,5 мм (в норме до 10 кг) во льду массивного вулканогенного сульфидного м-ния озера Изок на севере Канады.

Веер образован двумя фазами течения льда на юго-запад (синий многоугольник) и северо-запад (желтый многоугольник). Стрелки указывают относительную хронологию течения льда (1=самый старый) и интенсивность (размер стрелки) событий течения. Синими точками обозначены четыре образца почвы, в которых содержание тяжелых минералов <0,25 мм было исследовано с использованием MLA. Местоположение минерализации обозначено сплошными красными многоугольниками, а дополнительные ганитсодержащие породы - зелеными звездочками.

Было обнаружено, что ганит, найденный в тилле на озере Изок, содержит повышенное содержание переходных металлов ($Co > Ti > Ni > Mo > Cr > Cu > Pb$) по LA-ICP-MS. Учитывая возраст месторождения озера Изок (~2,7 млрд лет) и возможное происхождение ганита из более молодых гранитов, определение LA-ICP-MS в Pb, содержащемся в ганите, было завершено. Датирование отдельных зерен по Pb/Pb позволило интерпретировать источники ганита из сульфидной зоны метаморфического подножия стрингера из месторождения озера Изок (рис. 10).

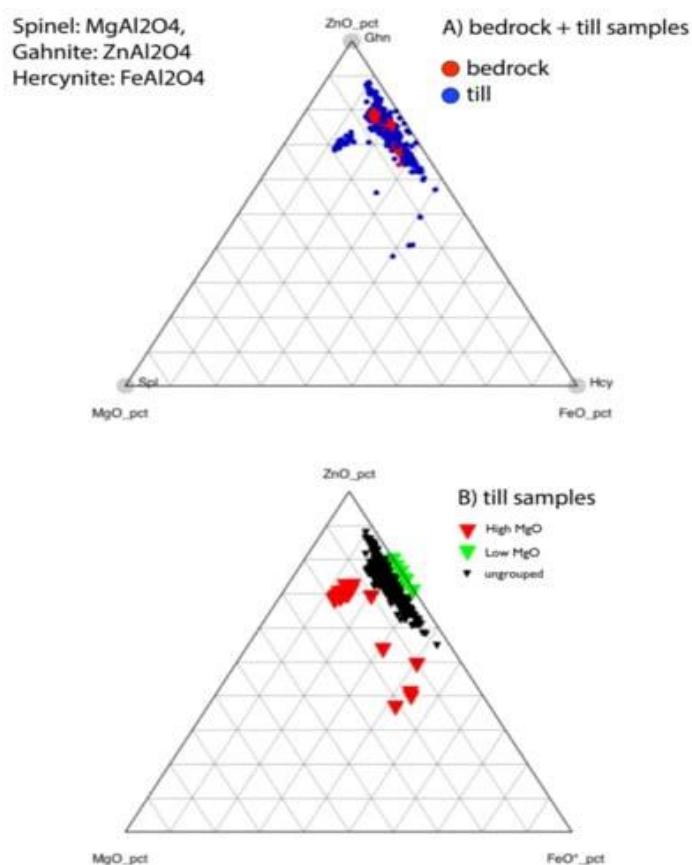


Рис. 9. Тройной график состава цинковой шпинели с точки зрения конечных элементов гангита, шпинели и герцинита для: (А) коренных пород месторождения и (Б) образцов льда.

Красные линии представляют собой приблизительное отображение эволюции изотопов свинца. Возраст U/Pb для озера Халфмайл составляет 465 млн лет, для озера Изок - 2623 ± 20 млн лет.

НМС $<0,25$ мм в образцах 4 till на расстоянии от 1 км верхнего льда до 9 км нижнего льда месторождения (рис. 8) был исследован с помощью MLA-ESEM для сравнения содержания и минеральных ассоциаций с более крупными ($>0,25$ мм) минералами-индикаторами, подсчитанными оптически. MLA более мелкой фракции НМС указывает на то, что те же минералы-индикаторы встречаются в толщах $<0,25$ мм и что эти более мелкие зерна могут быть обнаружены гораздо дальше по льду, что расширяет площадь распространения ледникового веера и, следовательно, цель поисков.

Например, сульфидные минералы в крупнозернистом ($>0,25$ мм) ГМК обнаруживаются на глубине до 2 км во льду месторождения и на глубине до 8 км в мелкозернистом ($<0,25$ мм) ГМК (рис. 11).

Местоположение минерализации обозначено серой вертикальной линией на каждом графике. Самые верхние участки (250-500 мкм) представляют количество зерен/10 кг, определенное визуальным осмотром НМС. 4 участка с меньшим содержанием зерен (фракции <250 мкм) представляют обилие зерен/1000 зерен, определенное с помощью MLA.

5.4.2. Магматические месторождения Ni-Cu-PGE (Норильский тип).

Сульфидные, оксидные и силикатные индикаторные минералы были извлечены из-под льда известных магматических месторождений Ni-Cu-PGE. Эти минералы включают пентландит, пирротин, халькопирит, пирит, золото, минералы платиновой группы (PGE), хромит, хромдиоксид и андрадит. Однако немногие исследования магматических минералов-индикаторов Ni-Cu в ледниковых отложениях включали использование химии минералов. Одним из исключений является применение методов EPMA к хромиту в образцах минерализованных и безрудных коренных пород для документирования признаков минерализации (повышенный уровень ZnO) для Ni-Cu месторождений протерозойского никелевого пояса Томпсона (рис. 12 - цветные точки). Они выявили сходные признаки минерализации в хромите во льдах (к западу и юго-западу) от месторождений (рис. 12 - черные точки).

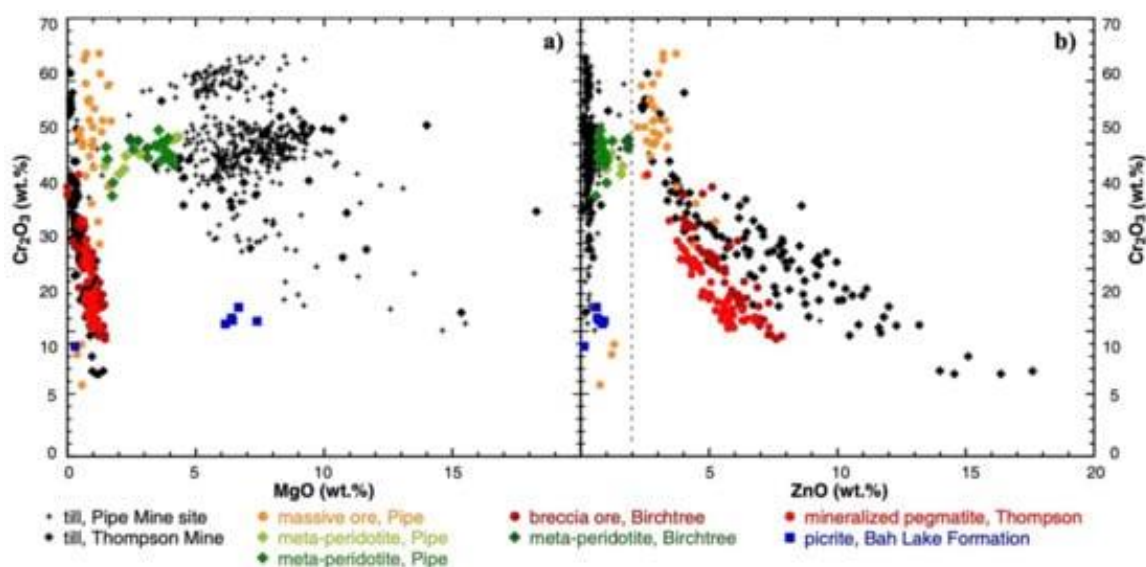


Рис. 12. (а) Cr₂O₃ в сравнении с MgO и (б) Cr₂O₃ в сравнении с концентрациями ZnO в хромовых шпинелях из коренных пород и пробах till из Ni пояса Томпсона: минерализованных коренных пород (оранжевые и красные точки), неминерализованных коренных пород (синие и зеленые точки) и пробах till (черные точки). Пунктирная вертикальная линия указывает на 2 мас. % ZnO.

LA-ICP-MS хромита дополнительно подтвердила повышенное содержание ZnO, а также идентифицировала V как дополнительный дискриминатор для идентификации Ni-Cu рудных признаков в шпинелях.

Наличие самого высокого уровня метаморфизма в поясе (на руднике Томпсон-Южный карьер) в сочетании с самым высоким содержанием ZnO и Al₂O₃ в минералах группы шпинели, которые имеют тенденцию к линии связи ганит-герцинит, предполагает метаморфическое/метасоматическое происхождение этих шпинелей. Корреляция самого высокого содержания ZnO в минералах группы шпинели и самой высокой концентрации сульфидной минерализации в никелевом поясе Томпсона подразумевает, что этот уникальный химический состав минералов группы шпинели указывает на

минерализованную рудную систему верхней амфиболитовой фации. Это исследование показало, что отличительный признак минерализации хромита в поясе может быть использован для дальнейшего изучения региона, покрытого сильными наносами, с использованием индикаторных методов.

5.4.3. Медно-порфировые месторождения (PCD).

Распространенные минералы-индикаторы медно-порфировых месторождений, которые можно легко извлечь из ледниковых отложений, включают халькопирит, пирит, золото, эпидот, турмалин, ярозит, апатит-титанит и андрадит. В некоторых тематических исследованиях, посвященных месторождениям Cu-порфира в оледенелой местности западной Канады, использовались методы EPMA и LA-ICP-MS для определения сигнатур отложений по образцам коренных пород, и такая же сигнатура была выявлена в пробах подо льдом, что дает представление о закономерностях распространения ледников и демонстрирует, что химический состав минералов может быть использован для определения присутствия минерализованных коренных пород в регионе.

Одним из примеров использования химии минералов является изучение турмалина в покрытом льдом месторождении Woodjam porphyry Cu-Au на западе Канады. Распределение турмалина в тилле (рис. 13А) указывает на то, что это, вероятно, показатель минерализации, но широкая схема распределения турмалина, в том числе в образцах минерализованного льда, предполагает, что некоторые зерна турмалина в тилле также могут быть получены из неминерализованных коренных пород.

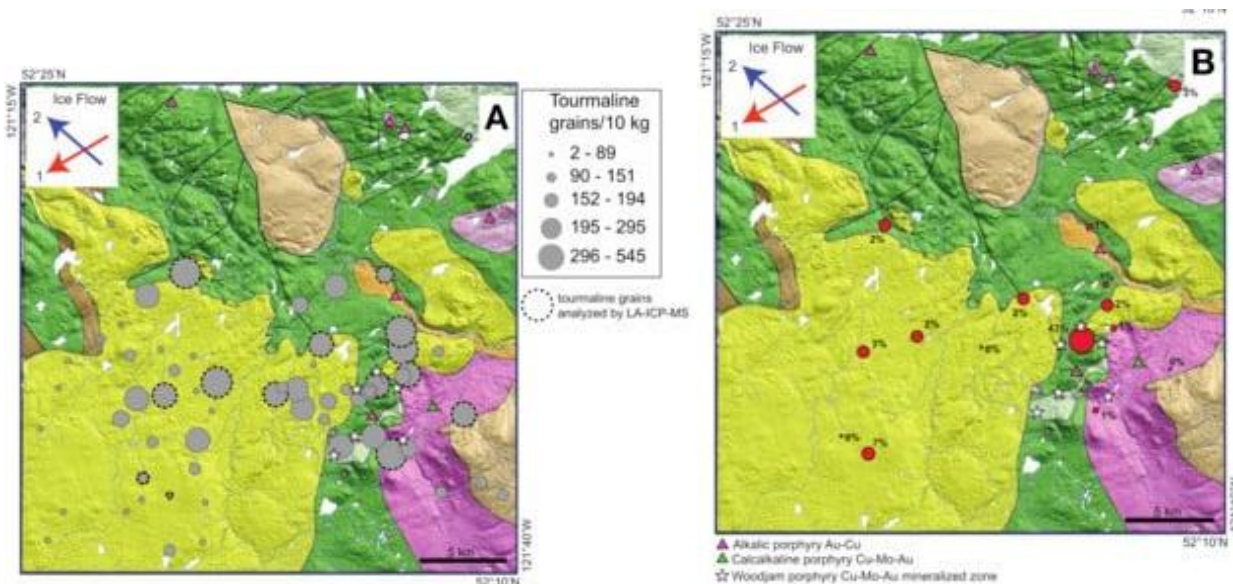


Рис. 13. (А) Распределение турмалина размером 0,25–0,5 мм в удельной массе 2,8–3,2 в пробах till, взятых со льда Cu-Au-порфирового м-ния Вуджам, количество нормировано до 10 кг. Белыми точками обозначены образцы, для которых зерна турмалина были проанализированы MLA. (В) Процент зерен турмалина, которые были проанализированы и которые были идентифицированы как "полученные из порфира" на основе высоких концентраций Sr, низких концентраций Zn и Pb и отсутствия в них включений.

Используя комбинацию химических веществ EPMA и LA-ICP-MS (тенденция оксид-дравит-повондраит, высокий Sr, низкий Zn и Pb) и физических характеристик (отсутствие включений, цвет зерен), было продемонстрировано, что турмалин, полученный из порфира, можно отличить от фонового турмалина в till (рис. 13Б).

Во втором примере использовали анализ LA-ICP-MS для различения зерен порфира и фонового магнетита в ледниковых отложениях подо льдом месторождения Cu-Au-Ag Маунт-Полли (рис. 14).

Другие исследования минералов-индикаторов (эпидота, циркона и апатита), также выявили их связь с другими медно-порфировыми объектами. Они демонстрируют, что химический состав минералов может быть важным инструментом поисков медно-порфировых месторождений в оледенелых областях.

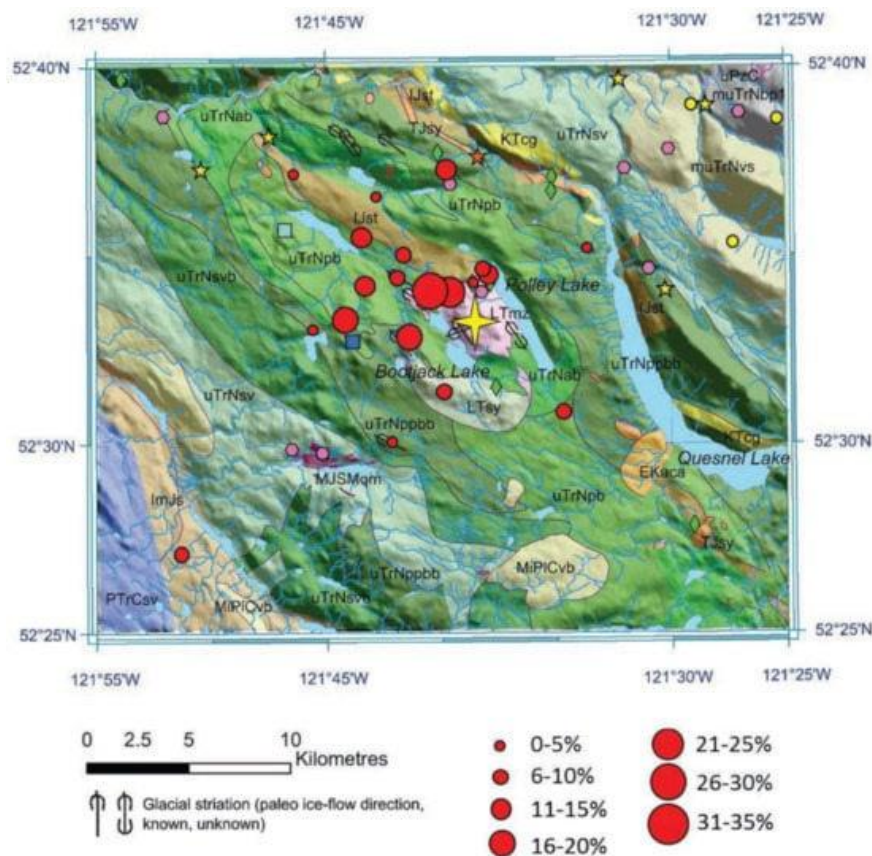


Рис. 14. Процентное содержание зерен магнетита, которые были идентифицированы как "гидротермальный порфир" на основе диаграммы различения Ti-Ni/Cr в 20 образцах till вокруг месторождения Cu-Au Mount Polley. Местоположение месторождения указано желтой звездочкой.

5.5. Выводы

1. Индикаторный химический состав минералов теперь можно использовать для определения потенциальных источников минеральных зерен в коренных породах и оценки

плодородия источников коренных пород, а также для определения приоритетов целей дальнейшей разведки.

2. Традиционные методы концентрирования тяжелых минералов всегда будут играть определенную поисковую роль, однако автоматизированное минералогическое оборудование теперь может дополнить эти методы, предоставляя средства для идентификации большего количества оптически отличимых минералов (например, хромдиоксида, хромпироза и т.д.) и получения индексов рудоносности с использованием минерального состава микроэлементов.

3. Успешные ГРП с использованием методов определения минералов-индикаторов в поверхностных отложениях оледенелых областей требуют высокой степени специализации. Для выполнения такого рода работ требуются специалисты не только с опытом работы в области геологии рудных месторождений, но и с навыками в сборе и подготовке поверхностных проб для современного минерало-геохимического анализа, учитывать роль автоматизированной минералогии и химии минералов.

4. Химические характеристики для идентификации минералов-индикаторов, использующие меньший размер зерен (т. е. $<0,25$ мм) и менее плотные фракции (т. е. $<2,85$ г/см³), а также методы, включающие новые, более быстрые и доступные аналитические инструменты (т. е. гиперспектральные), становятся все более доступными и в настоящее время используются при ГРП с помощью комбинации методов SEM, EDS, WDS и LA-ICP-MS. Текущие разработки этих методов уменьшат потребность в обширном специализированном обучении по идентификации минералов, сократят время и стоимость определения характеристик НМС, расширят пространственный охват ледников и, в конечном итоге, приведут к идентификации новых минералов-индикаторов в нехарактерных минерализованных системах

6. ПОИСКОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРИТА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА УРАНОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ВТС (*Южный Китай*) [7].

6.1. Введение.

Минеральная группа хлорита ($\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn, Al}$)₁₂[(Si, Al)₈O₂₀] (OH)₁₆ включает наиболее распространенные в природе филлосиликаты и может образовываться в ходе осадочных, метаморфических и магма-гидротермальных процессов; для простоты это в дальнейшем именуется минералом. В большинстве магма-гидротермальных систем хлорит тесно связан с образованием некоторых месторождений, таких как связанные с порфиром месторождения Cu-Au, вулканогенные массивные сульфидные (VMS) месторождения Zn-Pb, орогенные месторождения Au, скарновые Fe-Cu месторождения и гидротермальные U (Th) месторождения. Хлорит обычно демонстрирует широкий диапазон вариаций кристаллохимического и химического составов, зависящих от основного состава породы и физико-химических условий формирования. Например, обнаружены хорошие линейные зависимости между температурами и концентрациями Fe, Mg, Al^{iv} в хлорите. Также обнаружено, что химический состав хлорита коррелирует с летучестью серы и кислорода во время кристаллизации хлорита. Поэтому хлорит широко используется в качестве эффективного геотермометра для расчета температуры образования руд и в качестве векторного минерала для отслеживания эволюции флюидов. Было предложено в общей сложности четыре подхода к геотермометрии хлорита, включая структурный, эмпирический, термодинамический и полуэмпирический, из которых эмпирические и полуэмпирические методы в основном использовались при исследованиях рудных месторождений. Пространственное изменение микроэлементов в хлорите используется для определения гидротермального центра или скрытых рудных тел месторождений, связанных с порфиром и скарнами. Поскольку хлорит также широко встречается в большинстве гидротермальных месторождений урана, исследования химических изменений хлорита в этих месторождениях может дать новое представление об эволюции рудных флюидов и о направлении ГРР.

Урановорудный район Сяншань, расположен в северо-восточной части металлогенического пояса Гань-Ханг (GHMB). Он является крупнейшим урановорудным районом типа ВТС в Китае с доказанными запасами в 26 тыс т. Хлорит и иллит выявлены как во вмещающих породах, так и в рудных телах. Вариации состава широко распространенного хлорита потенциально могут служить векторным минералом, отражающим природу и эволюцию рудообразующих флюидов и указывающим на скрытую U минерализацию.

Основываясь на полевых геологических исследованиях и подробных микроскопических наблюдениях, были выполнены анализы EPMA и LA-ICP-MS для различных типов хлорита из двух месторождений (Цзоудзиашань и Юньцзи), с целью использования полученных результатов по химическому составу и происхождению хлоритов в качестве поисковых признаков при ГРП на скрытый уран.

6.2. Геологические условия.

Металлогенический (или вулканический) пояс Гань-Ханг является наиболее важным поясом урановых руд, связанным с вулканитами, в котором находятся ряд месторождений с тоннажем >3 тыс т. Тектонически GHMB локализован в юго-западной части гигантской коллизионной зоны Цзян-Шао, пространственно разделяющей блоки Янцзы и Катайсия (рис. 1а). Стратиграфия GHMB в основном включает докембрийские метаморфические породы, мезозойские вулканические образования/гранитоиды и меловые осадки. С юго-запада на северо-восток три крупных рудных района, то есть Сяншань, Шэньюань и Дачжоу, присутствуют в пределах трех вулканических бассейнов GHMB, контролируемых разломами (рис. 1b).

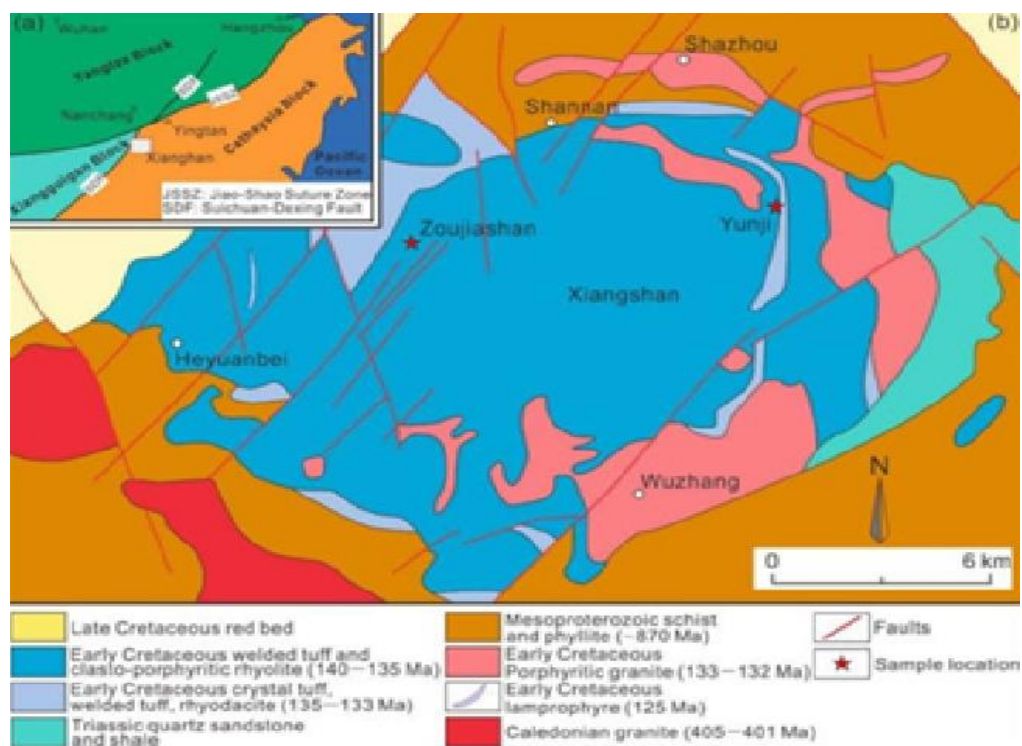


Рис. 1. (а) местоположение района Сяншань в Южном Китае; (b) геологическая схема района Сяншань.

Большинство выявленных месторождений урана на региональном уровне контролируются разломами СВ простирания. Выделены два этапа уранового оруденения: ранняя рудная стадия (щелочная метасоматическая минерализация) и основная рудная стадия (кислотная метасоматическая минерализация). Урановое оруденение ранней рудной стадии характеризуется преимущественно альбит-гематит-хлоритовыми ассоциациями,

тогда как основная рудная стадия характеризуется обилием урановой смолки, флюорита и иллита.

U-Th месторождение Цзоудзишань расположено в кальдере западной Сяншань. Запасы руды - более 10 тыс т. (рис. 2а). От поверхности вниз пласты этого месторождения в основном состоят из порфировой лавы, риодацита и игнимбрита, а также мезопротерозойского кварцевого сланца. Метаморфические породы в основном распространены на глубинах <1000 м. Основные минералы неизмененных вулканических пород имеют промежуточно-кислый состав и в основном включают плагиоклаз, К-полевой шпат, кварц и биотит. Урановые рудные в основном залегают в риодацитово-порфировой лаве, незначительная доля рудных тел залегают в пирокластических породах. Рудные тела обычно встречаются в виде линз или жил длиной 50-150 м, шириной 20-100 м и толщиной 1-3 м. Содержание урана в рудах обычно колеблется от 0,1 до 0,5%, в среднем 0,3%. Наиболее важные минералы включают: торийсодержащую урановую смолку, браннерит и коффинит, а также незначительные количества - торит, пирит, галенит и молибденит. К породным минералам относятся иллит, флюорит, кальцит и глинистые минералы (рис. 3).

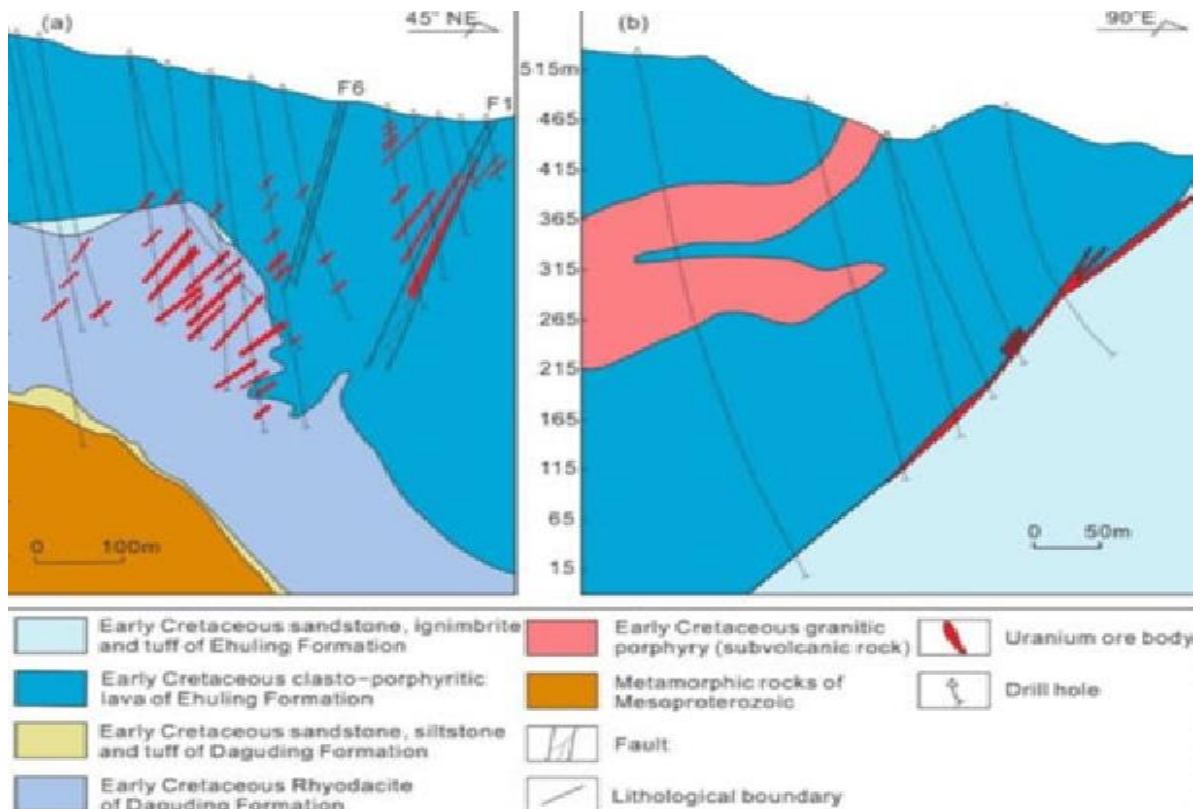


Рис. 2. Разрезы месторождений Цзоудзишань (а) и Юньци (б).

Minerals	Pre-ore stage	Syn-ore stage		Post-ore stage
		Early ore stage	Main ore stage	
Illite	—		—	---
Albite	—			
Chlorite	Chl1	Chl2	Chl3	
Carbonate		—		---
Quartz				
Apatite		—	—	
Hematite		—		
Fluorite			—	---
Pyrite			—	
Galena			—	
Sphalerite			—	
Chalcopyrite			—	
Molybdenite			—	
Arsenopyrite			—	
Brannerite		—	—	
Coffinite		—	—	
Thorite			—	
Uranothorite			—	
Pitchblende		—	—	
Xenotime			—	

Рис. 3. Парагенетическая последовательность измененных и рудных минералов на м-нии Сяншань.

Месторождение Юньци расположено в северной части кальдеры Сяншань и содержит >1 тыс т руды со средним содержанием 0,1% (рис. 2b). На месторождении Юньци преобладает щелочное метасоматическое урановое оруденение. Обнаженными пластами месторождения являются порфировая лава, туфовый песчаник и игнимбрит. Гранитпорфир встречается в виде даек, внедряясь в порфировую лаву. Рудные тела контролируются дугообразным разломом СЗ направления, и в основном распределены вдоль подчиненных разломов. Основные рудные тела имеют форму крупных жил длиной 45 м и мощностью 2 м. Некоторые небольшие рудные тела имеют линзовидную форму с ограниченной длиной и толщиной. Рудные тела на двух этих месторождениях имеют разную морфологию и размеры. Минералогия месторождения Юньци также отличается от минералогии месторождения Цзоудзиашань. Широко распространены альбит и гематит (типичные измененные минералы щелочной метасоматической урановой минерализации) Основные урановые минералы включают браннерит, фазы U-Ti и коффинит, наряду с незначительными галенитом и сфалеритом. К породным минералам относятся альбит, гематит, кальцит, хлорит и апатит (рис. 3).

6.3. Парагенезис изменений хлорита.

Хлоритизация - наиболее широко представленный вид изменений в Сяншане. На м-нии Юньци были идентифицированы два типа хлоритов на основе их пространственного распределения, морфологии и парагенеза - Chl1-Y и Chl2. Chl1-Y частично или полностью отличается от магматического и тесно связан с предрудными изменениями. Изменение Chl1-Y происходит повсеместно как в проксимальной, так и в дистальной частях рудного тела и обычно может простираться на десятки метров. Сопутствующими предрудными минералами являются альбит и кальцит. Chl2 преимущественно встречается в виде

рассеянных агрегатов или прожилок в центре рудных тел и генетически связан со щелочной метасоматической U минерализацией. Обычно наблюдалось сосуществование Chl2 с U-минералами (рис. 4е, ф). Минеральный комплекс изменения для стадии Chl2 состоит из хлорита, кальцита, апатита и гематита (рис. 3 и рис. 4е,ф).

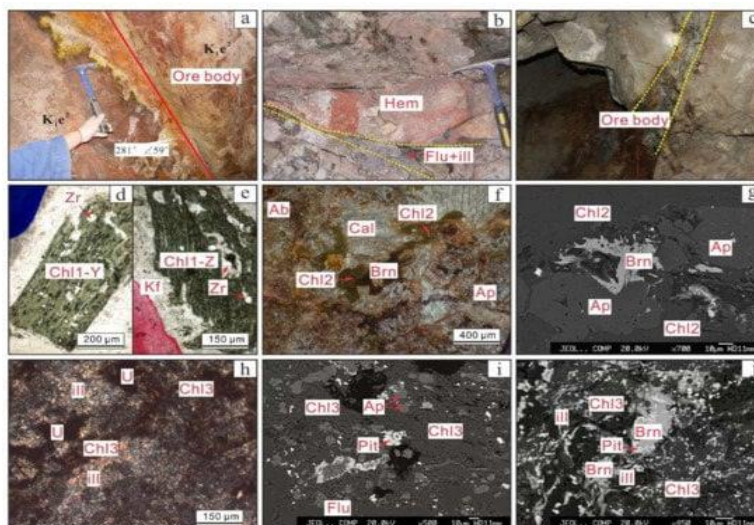


Рис. 4. Фотографии и микрофотографии изменений хлорита (Chl1, Chl2 и Chl3).

(a) Щелочно-метасоматическое урановое оруденение (ранняя рудная стадия) на м-нии Юньци, красная линия - трещина; (b) щелочно-метасоматическое урановое оруденение (ранняя рудная стадия) с флюорит-иллитным изменением (основная рудная стадия) на м-нии Цзоуджишань, желтая линия – граница двух типов изменений; (c) типичное урановорудное тело на м-нии Юньци. Месторождение Цзоуджишань; (d, e) биотит заменен на хлорит (Chl1-Y и Chl1-Z) в слабо измененной породе; (f,g) жильный Chl2 сростается с браннеритом или уранинитом в щелочных рудах метасоматического типа (м-ние Юньци), сопровождается отложением апатита и альбита; (h-j) рассеянный Chl3 тесно связан с урановыми минералами, иллитом и флюоритом (м-ние Цзоуджишань).

Аналогичным образом, на м-нии Цзоудзишань были обнаружены два типа хлорита - Chl1-Z и Chl3. Предрудный Chl1-Z также широко представлен во вмещающих породах и может распространяться на сотни метров. Chl1-Z имеет сходные характеристики с предрудным Chl-Y из месторождения Юньци по морфологии и генезису. Аналогичным образом, Chl1-Z также образуется в результате частичной или полной трансформации магматического биотита на предрудной стадии (рис. 4d). Chl3 в Цзоудзишань интенсивно модифицирован или полностью отсутствует из-за более поздних кислотных метасоматических изменений (рис. 4б). В отличие от Chl2, Chl3 связан с кислой метасоматической U-Th минерализацией. Рассеянная урановая смолка, флюорит и иллит обычно сростаются с Chl3 (Рис. 4g, h).

6.4. Методы отбора проб и анализа.

Были отобран двадцать один образец руды и вмещающих пород из керна буровых скважин и подземных горных выработок в районе добычи на м-ниях Цзоудзишань и Юньци. Для хлоритсодержащих или флюоритсодержащих образцов было подготовлено более 50 полированных тонких срезов для электронной визуализации с обратным рассеянием, элементного анализа in situ EPMA и LA-ICP-MS.

Анализ основных элементов для хлорита был проведен с помощью электронного микрозонда JXA-8100 в Пекинском научно-исследовательском институте геологии урана (BRIUG, CNNC). Условия включали повышенное напряжение 20 кВ, ток пучка 1×10^{-8} А, диаметр пучка 1 мкм и предел обнаружения 0,01%. Было установлено время отсчета от десяти до тридцати секунд для разных пиков, а предел обнаружения составлял 0,002%. Измеренные элементы включали Si, Mg, Fe, Al, Na, K, Ca. Используемые стандарты включают каэрсутит для K, Fe и Mg, роговую обманку для Si и Ca, топаз для Al. Химическая формула хлорита рассчитана на основе 14 атомов кислорода на единицу формулы (a.p.f.u).

Определение микроэлементов LA-ICP-MS для хлорита было выполнено в Центре рудных месторождений и разведки Технологического университета Хэфэй, Китай. Лазерная абляция была выполнена с использованием Agilent 7900 ICP-MS, соединенного с эксимерным лазером Teledyne Cetac Technologies Analite HE 193 нм ArF. Условия анализа включали диаметр пятна 30 мкм, частоту следования импульсов 10 Гц и плотность энергии 4 Дж/см². Образцы и эталоны удаляли в течение 40 с после измерения газовой пробы в течение ~20 с. В качестве внешних стандартов использовались стандарты NIST 610, NIST 612 и BCR 2G. В качестве внутреннего стандарта для хлорита использовался алюминий. В общей сложности для хлорита Сяншань было проанализировано 50 химических элементов, включая Si, Al, Mg, Fe, Mn, K, Ca, Na, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Bi, Pb, Th и U. Сокращение данных было выполнено с использованием собственного программного обеспечения ICPMSDataCal. Аналитические неопределенности составляли <10% для большинства анализов микроэлементов.

6.5. Результаты.

6.5.1. Основные элементы и классификация хлорита.

Хлорит обычно содержит минеральные включения (например, минералы урана) и первичные минеральные фазы (например, циркон, апатит). В спектрах с временным разрешением LA-ICP-MS большинство сигналов элементов для хлорита плоские, что свидетельствует о том, что микроэлементы в основном присутствуют в кристаллической решетке. Кроме того, чтобы в дальнейшем избежать загрязнения другими филлосиликатными минералами, были отброшены анализы хлорита с содержанием более $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}) > 0,5\%$. Соответственно, в общей сложности 92 точечных анализа EPMA и 57 точечных анализов LA-ICP-MS были подтверждены и отобраны для обсуждения.

В целом, содержание хлорита из Цзоудзиашань и Юньци составляет от 85,25% до 93,12%. Они показывают довольно широкий диапазон содержаний SiO_2 и Al_2O_3 , в диапазоне от 23,73% до 30,48%, и 15,43% до 22,01%, соответственно. Содержание MgO и FeO в различных типах хлоритов сильно различается, вероятно, из-за основных замен: $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Chl1 и Chl3 имеют относительно высокое содержание FeO в среднем 36,77% и 40,96% соответственно, но относительно низкое содержание MgO в среднем 5,15% и 4,47% соответственно. Напротив, Chl2 имеет относительно низкое содержание FeO в среднем 26,81%, но более высокое содержание MgO в среднем 12,73%. Результаты EPMA по CaO , K_2O и Na_2O для всех различных типов хлоритов одинаково низкие.

Были пересчитаны данные EPMA по хлориту на основе 14 атомов кислорода на единицу формулы (a.p.f.u.). На тройной диаграмме $\text{Al} + \square\text{-Mg-Fe}$ (рис. 5b) почти все данные нанесены в области Fe-хлорит. Si против диаграмма классификации Fe (a.p.f.u.) (рис. 5a) показывает, что большая часть Chl1-Y и Chl-Z в основном нанесена в области брунсвигита/вблизи нее, тогда как Chl2 в основном приходится на пикнохлорит и брунсвигит. Chl3 демонстрирует значительные вариации состава и в основном рассеян по доменам от брунсвигита до даффита.

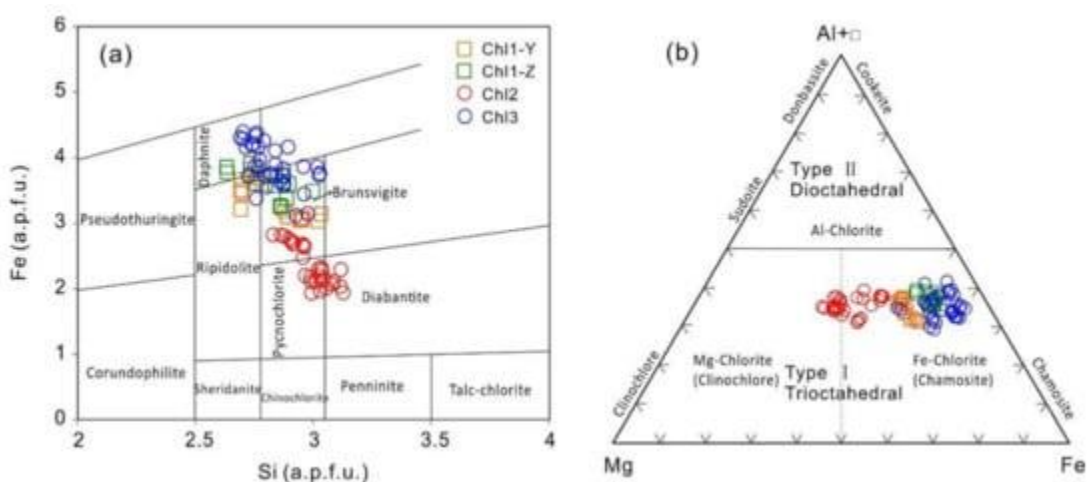


Рис. 5. Диаграммы классификации хлорита на м-ниях Цзоцзяшань и Юньци.

6.5.2. Микроэлементы в хлорите.

Данные о микроэлементах LA-ICP-MS для различных типов хлоритов проиллюстрированы на рисунке 6. Содержание Fe, Mg, Si и Al, измеренное с помощью LA-ICP-MS, согласуется с данными EPMA. Содержание некоторых микроэлементов в этих хлоритах (например, Mn, Ti, Zn, V, Cr, Ni, Sc, Co, Ga, Sr, Ce, U и Pb) значительно превышает пределы обнаружения (рис. 7). Однако содержание других микроэлементов (например, Be, Cu, Ba, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Cs, Ta, Tl, Bi) почти ниже пределов обнаружения. Таким образом, эти элементы не будут включены в последующее обсуждение.

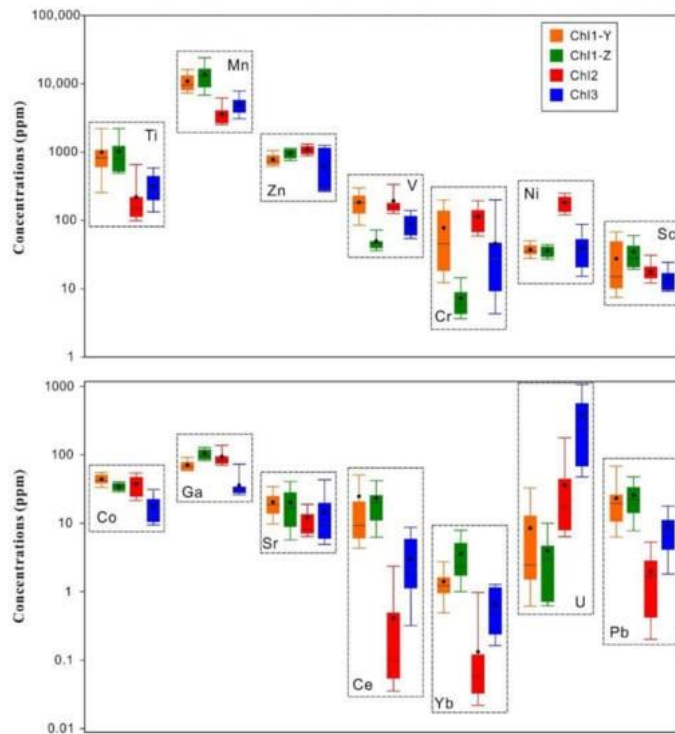


Рис. 6. Таблица микроэлементов в хлорите на м-ниях Цзоцзяшань и Юньци.

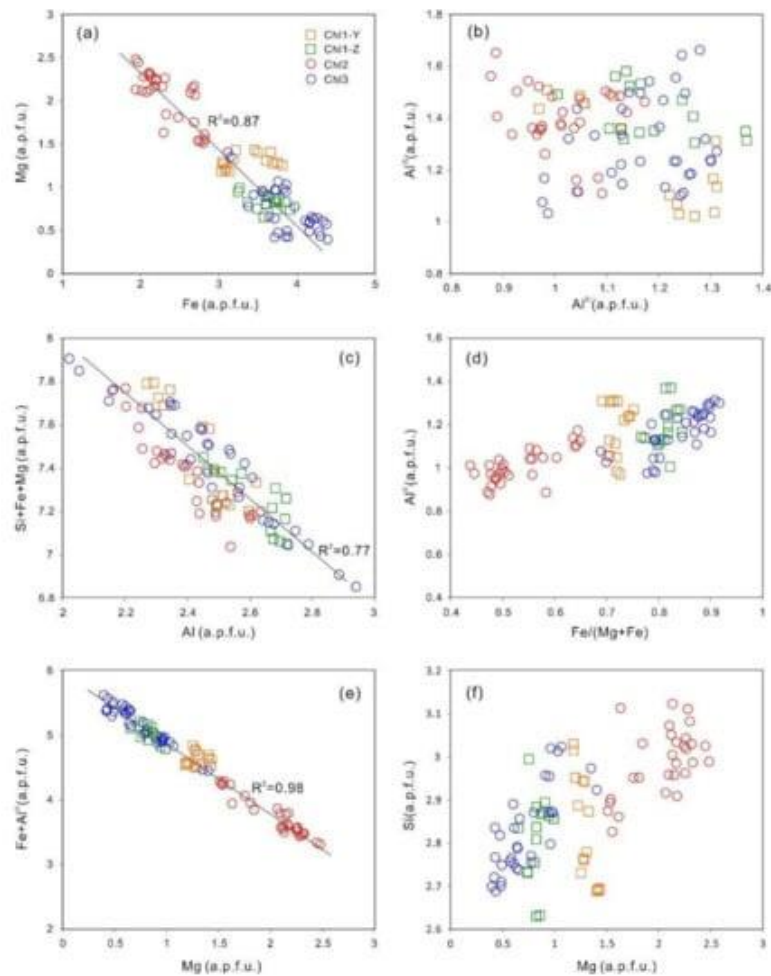


Рис. 7. Бинарные диаграммы хлорита на м-ниях Цзоцзяшань и Юньци.
(на основе 14 атомов кислорода, а.п.ф.е.) (a) Fe по сравнению с Mg; (б) Al^{VI} по сравнению Al^{IV} ; (c) Al против Si + Fe + Mg;
(d) $Fe / (Mg + Fe)$ по сравнению с Al^{IV} ; (e) Mg по сравнению Fe + Al; (f) Mg в сравнении с Si.

Марганец является наиболее распространенным микроэлементом во всех анализах хлорита и обычно составляет от 2000 до 15 000 ppm. Chl1, Chl2 и Chl3 содержат аналогичные высокие содержания Sr (6-37 ppm, 6-44 ppm и 5-39 ppm). В целом, прерудный Chl1-Y имеет сходный с Chl1-Z состав микроэлементов, за исключением более высоких значений V (130-279 ppm) и Cr (15,5–186 ppm). По сравнению с дорудным хлоритом (Chl1-Z и Chl1-Y), жильноподобный/рассеянный хлорит (Chl2 и Chl3), связанный с урановой минерализацией, демонстрирует заметно выраженные тенденции изменения содержания микроэлементов, такие как значительно меньшее содержание Ti, Mn, Sc, Rb, REEs и Pb, но значительно большее U и Th (рис. 6). По сравнению с Chl2, который образовался на ранней стадии рудообразования, Chl3 слегка обогащен Ti (140-550 ppm), Mn (3981-6200 ppm, REEs (1,3–21 ppm), U (51-901 ppm) и Pb (1,7–135 ppm), но обеднен Zn (280-1176 ppm), V (63-131 ppm), Cr (5-188 ppm), Ni (16-82 промилле), Sc (9-27 промилле), Co (10-49 промилле) и Ga (30-68 промилле).

6.6. Обсуждение.

6.6.1. Механизм замещения элементов в хлорите.

Минералы группы хлорита представляют собой водные филлосиликаты с широким диапазоном состава, в которых Si и Al^{IV} обычно занимают тетраэдрическое положение, тогда как Mg, Fe и Al^{VI} занимают октаэдрическое положение. Три иона замена механизмов хлорит были предложены в прошлом, т. е., (1) $Fe^{2+} \Leftrightarrow Mg^{2+}$, (2) Tschermak Al^{IV} и $Al^{VI} \Leftrightarrow Si$ (Mg^{2+} , Fe^{2+}), и (3) ди-триоктаэдрическим $3(Mg^{2+}, Fe^{2+}) \Leftrightarrow \square + 2Al^{VI}$. Механизм замещения в основном зависит от давления, температуры, химического состава вмещающей породы и физико-химических условий гидротермальной среды.

Как показано на рисунке 7а, Fe (a.p.f.u) имеет хорошую отрицательную корреляцию с Mg (a.p.f.u) ($R^2 = 0,87$), что позволяет предположить, что замещение между Mg^{2+} и Fe^{2+} является преобладающим для ионного замещения в октаэдрическом положении. Для всех типов хлоритов значения Al^{VI} для хлорита Сяншань варьируются от 1,031 до 1,664, а значения Al^{IV} варьируются от 0,876 до 1,312. В целом значения Al^{VI} выше, чем Al^{IV} в четырех типах хлоритов. На диаграмме Al^{VI} (рис. 7b) Al^{IV} не имеет корреляции с Al^{VI}, предполагая, что дитриоктаэдрическое замещение ($3(Mg^{2+}, Fe^{2+}) \Leftrightarrow \square + 2Al^{VI}$), вероятно, не так важно. Содержание Al_{Общее} показывает хорошую отрицательную корреляцию ($R^2 = 0,77$) со значением $(Si + Fe^{2+} + Mg^{2+})$ (рис. 7c), что указывает на преобладание замещения Tschermak в хлорите Сяншань. На диаграмме Mg-(Fe + Al^{VI}) (рис. 7e) все четыре типа хлоритов демонстрируют абсолютно отрицательную корреляцию ($R^2 = 0,98$), предполагая,

что Fe и Al^{VI} преимущественно замещают Mg в октаэдрическом положении. Кроме того, существует умеренная корреляция между Al^{IV} и Fe/(Fe + Mg) в хлорите из двух месторождений (Рис. 7d), показывающий, что соотношение Fe/(Fe+Mg) оказывает существенное влияние на расчетные температуры образования хлорита.

6.6.2. Геотермометрия хлорита.

Многочисленные исследования доказали, что температуры образования хлорита можно оценить с использованием химического состава. До настоящего времени было предложено несколько геотермометров с эмпирическими формулами, которые успешно использовались в различных геологических средах.

Было обнаружено, что существует качественная взаимосвязь между политипом хлорита и температурой его образования. Была изучена взаимосвязь между составом и температурой хлорита в геотермальных системах Лос-Азуфрес и Солтон-Си в Мексике и предложен хлоритный геотермометр, основанный на положительной корреляции между Al^{IV} в хлорите и температурой пласта. Формула подходит для насыщенного Al хлорита. Дополнительно модифицировали термометр, предположив, что исходная формула термометра применима к хлориту с n(Fe)/n(Fe+Mg) < 0,6, который образовался при температуре 150~325°C в геотермальной системе. Результаты рентгенографии использовали для расчета температуры, при которой образовался хлорит.

Соотношение Fe/(Fe+Mg) и Al^{IV} демонстрирует хорошую положительную корреляцию (рис. 7d), а большинство соотношений Fe/(Fe+Mg) в хлоритах Цзоудзиашань и Юньци выше 0,6. Таким образом, вклад Fe и Mg в термометр хлорита нельзя игнорировать. Содержание Al₂O₃ в четырех типах хлоритов обычно варьируется от 16% до 21% (среднее значение = 19,05%), а богатые Al минералы отсутствуют в рудах, что указывает на то, что хлорит в Сяншане является ненасыщенным Al. Поэтому для оценки температур образования хлорита использовалась эмпирическая формула (рис. 8), а формула расчета такова: $t(^{\circ}\text{C}) = [14,379 - (d_{001}/0,1 \text{ нм})]/0,001$. Значение $d_{001}/0,1 \text{ нм}$ было получено по формулам в виде $d_{001}/0,1 \text{ нм} = 14,339 - 0,115 n(\text{Al}^{\text{IV}}) - 0,0201 n(\text{Fe}^{2+})$ (структурная формула хлорита в этой формуле рассчитана на основе 14 атомов кислорода). Основываясь на этих эмпирических формулах, синтетическая диаграмма дала широкий диапазон температур 179 ~ 277°C. Расчетные температуры прерудного Chl1-Y (214 ~ 264°C, среднее = 242°C) из Юньци согласуются с температурами Chl1-Z (225 ~ 275°C, среднее = 249°C). Напротив, расчетные результаты Chl2 (179 ~ 231°C, среднее значение = 203°C), относящиеся к щелочной метасоматической U-минерализации, однозначно ниже, чем результаты Chl3 из Цзоудзиашаня, который образовался при кислой метасоматической U-минерализации (22 ~ 278°C, среднее значение = 253°C). Между тем, результаты для Chl3 также аналогичны

температурам гомогенизации кварца и флюорита на месторождения Цзоудзиашань с включением флюидов (FI) (180-320°C), тогда как результаты для Chl2 согласуются с температурами гомогенизации кальцита, который является ровесником урановых минералов (120-210°C). Поэтому предположили, что эти расчетные температуры могут представлять температуру кристаллизации хлорита как на месторождении Цзоудзиашань, так и на месторождении Юньци, поскольку образование Chl2 и Chl3 связано с гидротермальными флюидами низкой промежуточной температуры. Большие колебания температур кристаллизации хлорита, вероятно, обусловлены многоступенчатой гидротермальной активностью.

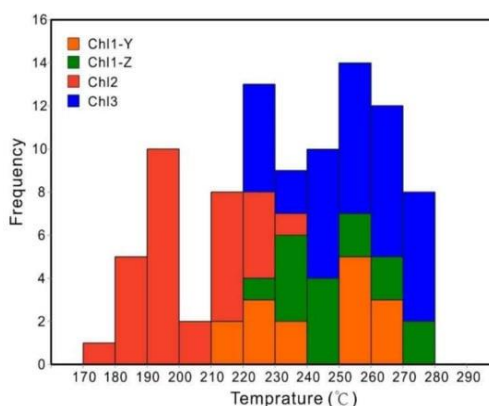


Рис. 8. Гистограмма диапазона пластовых температур для хлорита м-ний Цзоудзиашань и Юньци.

6.6.3. Механизм образования хлорита.

Как обсуждалось выше, изменения вмещающих пород широко распространено на м-ниях Цзоудзиашань и Юньци, особенно хлоризация и иллитизация. Благодаря полевым и микроскопическим наблюдениям хлорит в основном подразделяется на три типа, т.е. (1) хлорит замещающего типа (Chl1-Z и Chl1-Y), который частично или полностью заменил биотит; (2) хлорит рассеянного типа, который (почти) ровесник урановых минералов; (3) хлорит жильного типа в урановых рудах. Хлорит замещающего типа (Chl1-Z и Chl1-Y) образуется на предрудной стадии и обычно имеет мало или вообще не имеет прямых связей с урановой минерализацией, тогда как два других типа тесно связаны с урановой минерализацией.

Сообщалось о различных механизмах кристаллизации хлорита, таких как механизм твердофазного превращения (SST), механизм растворения-кристаллизации (DC–механизм) и прямое осаждение хлорита из пересыщенных растворов. В данном случае измененный биотит (Chl1-Z и Chl1-Y) в основном сохранил первоначальную морфологию и структуру (рис. 4d). Таким образом, механизм образования хлорита замещающего типа однозначно является механизмом растворения-перекристаллизации (DC-механизм). В ходе дорудных изменений гидротермальный флюид вступал в контакт с вмещающей породой, мигрировал

вдоль микротрещин во вмещающей породе или минералах и далее превращал биотит в хлорит. Из гидротермальных флюидов почти не образуются Mg и Fe. Другим важным механизмом, приводящим к образованию жильного и рассеянного хлорита в Сяншане, является растворение-миграция-осаждение. В отличие от случая с прерудным хлоритом, поскольку он образуется по механизму растворения–осаждения, гидротермальные флюиды, богатые ураном, могут растворять порообразующие минералы (например, биотит, полевой шпат), которые непосредственно осаждаются в виде новообразованного хлорита после миграции на определенное расстояние. Этот тип хлорита (Chl2 и Chl3) тесно связан с урановой минерализацией и сосуществует с пиритом, иллитом и альбитом, хотя они могут образовываться на разных стадиях рудообразования. Таким образом, большое количество Fe, Mg и других важных микроэлементов в рассеянном или жильном хлорите может быть внесено из внешних флюидов.

6.6.4. Химическое сравнение четырех типов хлорита.

Хлорит может образовываться во многих гидротермальных средах и, следовательно, обладает различным химическим составом. Эти изменения состава хлорита в значительной степени вызваны различными условиями формирования (например, температурой–давлением (P–T) и окислительно-восстановительным состоянием), а также составами флюидов и протолитов. Следовательно, химические изменения хлорита, образующегося на разных стадиях рудообразования, могут отражать эволюцию состава рудных флюидов.

Chl1-Y и Chl1-Z имеют схожее содержание микроэлементов, таких как Ti, Mn, Ce, Ga, Ni, Zn и U, что указывает на то, что они образовались на одной стадии в Юньцзи и Цзоцзяшане, соответственно. Это дополнительно предполагает, что прерудные гидротермальные флюиды, образующие Chl1-Y и Chl1-Z, характеризуются сходным составом. Как показано на рисунке 6, образцы хлорита замещающего типа (Chl1-Y и Chl1-Z) характеризуются относительно высокими концентрациями Ti, Mn, Rb, некоторых совместимых элементов (например, V, Sc, Co) и редкоземельных элементов, что позволяет предположить, что на этот тип хлорита в основном повлияли протолит и состав первичных минералов, а не внешние флюиды.

Как упоминалось выше, среди четырех типов хлоритов хлориты рассеянного и жильного типа, то есть Chl2 и Chl3, в большей степени связаны с урановой минерализацией (рис. 4f–j). Однако Chl3, образовавшийся на поздней стадии рудообразования, имеет более высокие соотношения FeO и Fe/(Fe+Mg), тогда как Chl2 имеет более высокое содержание MgO. Считается, что содержание FeO и MgO в хлорите контролируется первичным биотитом. Поскольку комплекс, вмещающий все типы хлоритов из Юньцзи и Цзоуджияшаня, представляет собой кисло-порфировую лаву, первичные минералы или

протолит, возможно, не являются основными факторами, ответственными за несоответствие содержания FeO и MgO между Chl2 и Chl3. Кроме того, Chl2 и Chl3 обычно сосуществуют с минералами урана, пиритом и другими новообразованными гидротермальными минералами, что указывает на то, что рассеянный или жильноподобный хлорит, скорее всего, был непосредственно выделен из рудоносных гидротермальных флюидов. Таким образом, разумным объяснением является то, что условия формирования (например, температура, давление) и состав флюидов приводят к химическим изменениям Chl2 и Chl3. Большая разница расчетных температур пласта для Chl2 и Chl3 подтвердила эту гипотезу. Кроме того, разная природа рудных флюидов, которые приводят к двум эпизодам урановой минерализации, может, следовательно, влиять на вариации состава новообразованного гидротермального хлорита. Таким образом, микроэлементный состав Chl2 и Chl3 указывает на большое различие. Гидротермальный флюид, образующий Chl3, обогащен U, Th, REEs, Mn и Ti, тогда как Chl2, связанный со щелочными метасоматическими изменениями, более богат Zn, Cr, Ni, Ga и Co (рис. 6).

В заключение следует отметить, что температуры пласта и химический состав флюидов, вероятно, являются доминирующим фактором расхождения в составе между Chl2 и Chl3, которое относится к двум эпизодам урановой минерализации. Однако для хлорита замещающего типа (Chl1-Z и Chl1-Y) дифференциальный состав, возможно, контролировался протолитом и первичными минералами (например, биотитом) соответственно.

6.6.5. Значимость характеристики хлорита для поисков.

На двух месторождениях урана в Сяншане определили хлорит рассеянного и жильного типа внутри или вблизи рудных тел, а также хлорит замещающего типа в дистальных измененных вмещающих породах (рис. 4). Образцы вблизи рудного тела, как правило, характеризуются интенсивной хлоризацией, в то время как отдаленные образцы демонстрируют слабую хлоризацию. Таким образом, хлорит рассеянного и жильного типа, присутствующий вблизи уранового оруденения, может быть использован в качестве эффективного ориентира при поисках скрытых урановых рудных тел. Для большинства месторождений урана в Сяншане щелочная метасоматическая U-минерализация (ранняя рудная стадия) широко распространена в глубинных зонах, тогда как кислая метасоматическая U-минерализация обычно встречается в приповерхностных, хотя часто наблюдается, что изменения ранней руды покрывают зону изменений основной (рис. 4б). Таким образом, присутствие Chl3 является эффективным индикатором наиболее оруденелой (с высоким содержанием U) минерализованной зоны в Сяншане. Напротив,

Chl2 является векторным минералом, который, вероятно, указывает слабую минерализацию U и относительно низкую перспективу присутствия урана на глубине.

Таким образом, эти тенденции могут быть использованы для отслеживания гидротермальных очагов и скрытых рудных тел на глубине. Однако большинство проанализированных элементов Chl1, Chl2 и Chl3 из Сяншаня не демонстрируют такой непрерывной тенденции от предрудной стадии к пострудной. Вероятно, это связано с тем, что два эпизода уранового оруденения в Сяншане были получены из разных источников и имеют значительные различия в возрасте рудообразования (120-105 млн лет и 100-80 млн лет соответственно). Тем не менее, по сравнению с широко распространенным хлоритом замещающего типа (Chl1), жильный или рассеянный хлорит вблизи рудного тела имеет относительно высокое содержание U, но низкое содержание Mn, Ti, REEs и Pb, которые могут быть использованы в качестве признаков скрытых урановых рудных тел. Более того, Chl3 в наиболее оруденелых минерализованных телах (основная рудная стадия) обычно имеют более высокую концентрацию U и соотношение Fe/(Fe+Mg). Таким образом, соотношение Fe/(Fe + Mg), содержание FeO, MgO и U в хлорите можно рассматривать как эффективные геохимические показатели при поисках уранового оруденения. Тем не менее, более надежные химические показатели должны быть дополнительно изучены путем получения большего количества данных в будущем.

6.7. Выводы.

(1) В Сяншане выявлены четыре типа хлоритов - Chl1-Y, Chl1-Z, Chl2 и Chl3. Как Chl1-Y из Юньцзи, так и Chl1-Z из Цзоудзиашаня являются хлоритом замещающего типа, который отличается от биотита и образуется на предрудной стадии. Предрудный хлорит широко распространен в дистальных измененных вмещающих породах. Chl2 и Chl3 встречаются в виде жил/рассеянности и тесно связаны с ранней и основной U-минерализацией U-минерализацией соответственно.

(2) Расчетные температуры образования Chl2 на месторождении Юньцзи и Chl3 на месторождении Цзоцзяшань варьируются от 179°C до 231°C и от 221°C до 278°C соответственно, что аналогично однородным температурам флюидных включений в кальците ранней рудной стадии на месторождении Юньцзи и флюорите основной рудной стадии на месторождении Цзоцзяшань.

(3) Два важных механизма образования ответственны за кристаллизацию хлорита в Сяншане - механизм растворения-кристаллизации для предрудных Chl1-Y и Chl1-Z и механизм растворения-миграции-осаждения для Chl2 и Chl3.

(4) Разница в составе между Chl2 и Chl3 в основном определяется температурами пласта и составом/природой флюидов. Дифференциальный состав хлорита замещающего типа (т.е. Chl1-Z и Chl1-Y), возможно, контролировался протолитом и первичными минералами (например, биотитом, роговой обманкой).

(5) В Сяншане наличие жиловидного/рассеянного хлорита с высокой концентрацией U и соотношением Fe/(Fe+Mg), но низким содержанием Mn, Ti и Pb является ближайшим показателем минерализованной зоны с высоким содержанием U. Напротив, наличие Chl2 является векторным минералом, указывающим на слабую минерализацию U и ее отсутствие на глубине.

ИСТОЧНИКИ:

1. Balaram V. and Sawan S. S. «INDICATOR MINERALS, PATHFINDER ELEMENTS, AND PORTABLE ANALYTICAL INSTRUMENTS IN MINERAL EXPLORATION STUDIES». *Minerals* 2022, 12.
2. Daniel Layton-Matthews and M. Beth McClenaghan. «CURRENT TECHNIQUES AND APPLICATIONS OF MINERAL CHEMISTRY TO MINERAL EXPLORATION; EXAMPLES FROM GLACIATED TERRAIN: A REVIEW». *Minerals* 2022, 12.
3. Laukamp Carsten, Rodger Andrew, LeGras Monica, Lampinen Heta, Lau Ian C., Pejčić Bobby, Stromberg Jessica, Francis Neil and Ramanaidou Erick. «MINERAL PHYSICOCHEMISTRY UNDERLYING FEATURE-BASED EXTRACTION OF MINERAL ABUNDANCE AND COMPOSITION FROM SHORTWAVE, MID AND THERMAL INFRARED REFLECTANCE SPECTRA». *Minerals* 2021, 11.
4. Laura Tusa, Louis Andreani, Mahdi Khodadadzadeh, Cecilia Contreras, Paul Ivascanu, Richard Gloaguen and Jens Gutzmer. «MINERAL MAPPING AND VEIN DETECTION IN HYPERSPECTRAL DRILL-CORE SCANS: APPLICATION TO PORPHYRY-TYPE MINERALIZATION». *Minerals* 2019, 9.
5. Rodger Andrew, Fabris Adrian and Laukamp Carsten. «FEATURE EXTRACTION AND CLUSTERING OF HYPERSPECTRAL DRILL CORE MEASUREMENTS TO ASSESS POTENTIAL LITHOLOGICAL AND ALTERATION BOUNDARIES». *Minerals* 2021, 11.
6. Yi-Ru Huang, Na Guo, Ju-Xing Tang, Wei-Xin Shi and Feng-Qin Ran. «GARNET CHARACTERISTICS ASSOCIATED WITH JIAMA PORPHYRY-SKARN CU DEPOSIT 1# SKARN OREBODY, TIBET, USING THERMAL INFRARED SPECTROSCOPY». *Minerals* 2021.
7. Yongjian Wang, Honghai Fan, Yaqing Pang and Wei Xiao. «GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF CHLORITE IN XIANGSHAN URANIUM ORE FIELD, SOUTH CHINA AND ITS EXPLORATION IMPLICATION». *Minerals* 2022, 12.