

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	461-475	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

УДК 552.32:553.065:553.495(497.11)

Оригинални научни рад

КОНТРАКЦИЈА ЗАПРЕМИНЕ ГРАНИТОНДА БУКУЉЕ УСЛЕД ХИДРОТЕРМАЛНИХ АЛТЕРАЦИЈА: КОНТРОЛНИ ФАКТОР ПРОСТОРНОГ ПОЛОЖАЈА МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ УРАНА

од

Ивана Гржетића* и Радета Јеленковића*

Утицај хидротермалне активности пре и током настанка орудњења урана у гранитоиду Букуље процењен је на основу степена запреминске контракције матичне стене. На основу теренских осматрања и експерименталних лабораторијских мерења начињен је одговарајући модел за одређивање укупне промене запремине чврсте фазе (ΔV_r) уз претпоставку да су познате све реакције и компоненте које се одвијају и учествују у алтерационом процесу. Добијени резултати су прерачунати на 1 mol сваког минерала ($\Delta V_{r,m}$) који подлеже процесу алтерације. Установљена је директна зависност између запреминске контракције гранитонда и локализације и количине минерала који садрже уран.

Кључне речи: гранитоид Букуље, алтерације, степен алтерације, билансирање алтерација

УВОД

Гранитоидни комплекс Букуље представља геолошку средину у којој се налази већи број појава и лежишта урана латерално–секреционог типа орудњења. Рудна тела облика жица, сочива и неправилних пагомилања (штокверкно–импрегиациони тип) су локализована у разломним зонама у јужином и југозападном делу масива (Jelenković, 1988, 1989, 1991). Генеза минерализације урана је комплексна (Jelenković & Gržetić, 1995; Gržetić & Jelenković, 1995) и тесно је повезана са праћећим процесима хидротермалних алтерација околних стена у којима се орудњење налази. У раду се приказују резултати проучавања процеса алтерације са аспекта физичко–хемијског тока њиховог одигравања, а као јединог од контролних фактора просторног положаја орудњења.

Детаљна истраживања су показала да је процес настанка орудњења урана у гранитоиду Букуље контролисан не само "класичним" геолошким факторима (магматски, структурни и др.), већ и различитим типовима хидротермалних алтерација околних стена орудњења. Најизразитије последице ових процеса су структурне и хемијске измене минерала матичне стене. Процеси су у основи физичко–хемијски, а редовно су праћени променом запремине стене услед разлике у запреминама свежих и алтерисаних минерала.

* Рударско–геолошки факултет, Универзитета у Београду, Бушина 7, 11000 Београд.

Слободни простори у стенским комплексима дуж којих се крећу хидротерме настају као последица тектонских активности у земљиној кори (раседи и пратећи пукотинско–прслински системи) или као последица хемијских активности између стенских комплекса и различитих агенаса. Последњи, међају матичну стену замењом примарних петрогених минерала новим минералима (метасоматоза), односно врше њено алтерисање. Једна од последица ових активности је и контракција запремине стене у корист стварања додатног простора у оквиру кога могу да се депонују рудни минерали.

У случају гранитоида Букуље запреминска контракција стене услед алтерационих процеса отворила је додатне просторе у којима су депоновани рудни минерали, поред оних у раседним зонама и пратећим пукотинско–прслинским системима.

САСТАВ ГРАНИТОИДА БУКУЉЕ

Теренска осматрања и лабораторијска испитивања су показала да се гранитоид Букуље састоји од неколико основних и већег броја акцесорних минерала (табела 1).

Табела 1. Минерални састав гранитоидног комплекса Букуље
Table 1. Mineral composition of the Bukulja granitoid complex.

Минерал Mineral	Упростиена формула Simplified formula	Концентрација Concentration
Кварц (Quartz)	SiO ₂	32,5±5,5 %
Плагиоклас (Plagioclase)		33,5±7,9 %
– олигоклас (anortit + albit) (oligoclase: anorthite + albite)	2CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + 8NaAlSi ₃ O ₁₀	
– албит (albite)	NaAlSi ₃ O ₁₀	
Фелдспати (Feldspars)		26,6±6,1 %
– ортокласи (orthoclase)	NaAlSi ₃ O ₈	
– микроклии (microcline)	NaAlSi ₃ O ₈	
– санидин (sanidine)	(Na,K)AlSi ₃ O ₈	
Мусковит (Muscovite)	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4,0±3,1 %
Биотит (biotite)	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,6±3,1 %
Акцесорни минерали (Accessory mineral)		1,1±0,8 %
– циркон, аланит, турмалин, берил, апатит, монацит, торит, пехбленда, уранинит, аутунит, кофинит, лимонит, сидерит, пирит, маркасит, халкопирит, сфалерит, галенит и други (zircon, allanite, tourmaline, beryl, apatite, monazite, thorite, pitchblende, uraninite, autunite, coffinite, limonite, siderite, pyrite, marcasite, chalcopyrite, sphalerite, galena, etc.)		
Укупио (Total)		100,3 %

Квалитативна анализа је показала да се у гранитоиду Букуље налазе следећи елементи у траговима: Ga, Ba, Sr, Be, Li, Rb, Sn, Mo, W, U, Th, Ra и др.

АЛТЕРАЦИЈЕ ГРАНИТОИДА БУКУЉЕ

Генерално посматрано, фацје алтерација у гранитоиду Букуље које прате рудну минерализацију, у основи представљају последицу активности киселих хидротермалних раствора. Киселост хидротермалних флуида контролисана је фугасношћу CO_2 у њима с обзиром да се у близини гранитоида учоава присуство карбонатних стена (поред CO_2 јувенилног порекла) (Jelenković, 1988).

Време током кога се вршило алтерисање околних стена орудњења, посматрано са становишта депоновања рудне минерализације, може се поделити у неколико фаза: 1) прерудна, 2) синрудна и 3) пострудна алтерациона фаза. Основни алтерациони типови су: а) аргилизација (пре- и синрудна) која је окарактерисана стварањем серицита, каолинита и хлорита у матичној стени, б) силификација (пре, син и пострудна) која прати све киселе алтерационе процесе алуминосиликатног матрикса и ц) грајзенизација, интензиван прерудни алтерациони процес који отвара путеве свим осталим алтерационим процесима и структурним трансформацијама матичне стене. Она има за последицу испирање свих алкалних и земноалкалних метала из матичне стене. Последица овог процеса је повећање степена порозности измењене стене, тако да је и њена специфична тежина мања од свеже, неалтерисане стене.

Интензивна теренска и лабораторијска истраживања су показала да се фацје алтерисаног гранитоида Букуље могу представити са неколико доминантних типова (Jelenković, 1991). Степен сваке алтерационе реакције је такође приказан у табели 2.

Табела 2. Најзаступљеније фацје алтерација у гранитоиду Букуље и њихово процентуално учешће
Table 2. The main alteration types and degree of alteration of the Bukulja granitoids.

Алтерациони тип (Alteration type)	Степен алтерације у % Degree of alteration in %	Средњи степен у % Average degree in %
Серицитизација (Sericitization)	5-25	17
Каолинизација (Kaolinization)	15-30	23
Хлоритизација (Chloritization)	0-14	2

Пратећи алтерациони процеси који нису битно утицали на депоновање уранске минерализације, су албитизација и пиритисање. Посматрано у односу на главне алтерационе процесе они су у гранитоиду Букуље заступљени у знатно мањој мери.

Алтерације околних стена орудњења које су настале у почетним фазама хидротермалне активности, пре-, делом и током депоновања рудне минерализације (серицитизација, хлоритизација и грајзенизација), биле су окарактерисане изоструктурним типовима метасоматске замене. Међутим, у завршним фазама хидротермалне активности, упоредо са депоновањем највећег дела рудне минерализације, долазило је до интензивних хемјских и структурних промена матичне стене. Поједини од тих процеса утицали су и на депоновање урана.

Хемијску и физичко-хемијску метастабилну равнотежу хидротермалног система обогаћеног ураном нарушавале су новорастворене јонске врсте из зидова околних стена орудњења. Оне су изазивале преципитацију различитих минерала урана, као и других минерала хидротермалног порекла обогаћених ураном. Поред ових процеса у гранитоиду Букуље су одигравани и други који не представљају

последницу интеракције хидротермалних раствора и околних стена. Тако, на пример, пад притиска у систему је иницирао процес сулфидизације и, делом, хематитизације околних стенских маса.

Настанак SiO_2 који интензивно силификује околне стене, био је везан за низ алтерационих процеса.

У раду су најзначајнији процеси алтерисања представљени хемијским реакцијама (од 1 до 8). Све ове реакције су спонтане што потврђују подаци о њиховим израчунатим слободним енергијама ($\Delta G_{\text{реакције}} = \Sigma \Delta G_{\text{продуката}} - \Sigma \Delta G_{\text{реактаната}}$). Негативни знак за $\Delta G_{\text{реакције}}$ говори да је реакција спонтанa. Такође, израчунате су и глобалие промене запремине сваке реакције ($\Delta V_{\text{реакције}} = \Sigma V_{\text{продуката}} - \Sigma V_{\text{реактаната}}$). Сва неопходна израчунавања поменутих параметара базирана су на подацима који су приказани у табели 3 (Robie et al., 1979).

Табела 3. Неки важни физикохемијски параметри појединих минерала
Table 3. Some important physico-chemical parameters for various minerals

Минерал (Mineral)	Формула (Formula)	ΔG_r° (kJ/mol)	V_{mol} (cm ³)
Мусковит (Muscovite)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 5600	140.7
Серицит (Sericite)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 5900	140.7
Биотит (Biotite)	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$	- 4810	159.0
Хлорит (Chlorite)	$(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	- 8080	244.0
Каолинит (Kaolinite)	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	- 7598	199.0
Анортит (Anortite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	- 4220	100.8
Албит (Albite)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	- 3900	100.7
Ортоглас (Orthoclase)	KAlSi_3O_8	- 3950	108.7
Кианит (Kyanite)	Al_2SiO_5	- 2441	44.1
Кварц (Quartz)	SiO_2	- 911	22.7
Вода (Water)	H_2O	- 237	18.1
Ca –јон (Ca – ion)	Ca^{2+}	- 554	
Na –јон (Na – ion)	Na^+	- 262	
K –јон (K – ion)	K^+	-282	
H –јон (H – ion)	H^+	0.0	

Комплексним теренским и лабораторијским истраживањима је доказано да су серицитизација и каолинизација основи и најраспрострањенији алтерациони процеси у гранитоиду Букуље (табела 2). Како ови процеси највише утичу на фелдспате и плагиокласе, поменуте групе минерала су у раду и највише изучаване. Хлоритизација биотита и каолинизација мусковита су за предмет рада од мањег интереса, будући да су концентрације тих примарних минерала у гранитоиду Букуље, у поређењу са другим петрогеним минералима, ниске. Самим тим и концентрација одговарајућих минерала који су настали као последица њиховог алтерисања је такође ниска. Количина анортита у поређењу са албитом релативно је мала с обзиром да је и количина олигогласа у гранитоиду Букуље (табела 1) јако мала. У даљим истраживањима је претпостављено да је плагиоклас првенствено Na–плагиоклас. Полазећи од ових резултата и ограничења, алтерациони процеси се могу представити следећим реакцијама:

– серицитизација и каолинизација минерала плагиокласа – албита и анортита:

- 1) $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ = \text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 6\text{SiO}_2$
 албит серицит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -191 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -25.2 \text{ cm}^3$
- 2) $4\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 4\text{Na}^+ + 8\text{SiO}_2$
 албит каолинит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -146 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -22.2 \text{ cm}^3$
- 3) $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}^+ = 2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{Ca}^{2+}$
 анортит серицит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -278 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -21.0 \text{ cm}^3$
- 4) $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 2\text{Ca}^{2+}$
 анортит каолинит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -208 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -18.6 \text{ cm}^3$

– серицитизација и каолинизација минерала фелдспата – ортокласа:

- 5) $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$
 ортокласа серицит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -80 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -49.2 \text{ cm}^3$
- 6) $4\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 8\text{SiO}_2 + 4\text{K}^+$
 ортоклас каолинит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -260 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -54.2 \text{ cm}^3$

– каолинизација мусковита:

- 7) $4\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 4\text{K}^+$
 мусковит каолинит
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -100 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = +34.2 \text{ cm}^3$

– и хлоритизација биотита:

- 8) $2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 2\text{K}^+ + 2\text{H}^+ +$
 биотит хлорит
 $+ \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$
 $\Delta G_{\text{реакције}} = -1191 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{реакције}} = -7.2 \text{ cm}^3$

На укупну промену запремине система не утичу јони који се појављују у реакцијама, с обзиром да су ови растворени у води и да их она током хидротермалне активности кроз гранитоид Букуље односи. То значи да је укупна промена запремине стене зависна само од запреминске разлике чврстих фаза у систему.

БИЛАНСИРАЊЕ АЛТЕРАЦИОНИХ ПРОЦЕСА У ГРАНИТОИДУ БУКУЉЕ

Иако су претходне једначине до одређене мере само апроксимација у односу на оно што се стварно догађа у природи, јер су коришћене формуле идеализоване у односу на стварни хемијски састав минерала у гранитоиду, сматра се да је овако прихваћен модел изузетно користан за објашњење феномена контракције запремине током алтерације стена.

Полазећи од стехиометрије хемијских реакција и од познавања степена алтерације може се лако израчунати укупна запреминска промена система по једном молу свежег минерала током алтерационог процеса коме тај минерал подлеже (табела 4).

Табела 4. Значајнији минерали у свезим стенама, типови и степен алтерације, укупна запреминска промена по 1 молу свежег минерала током алтерационог процеса и број мола кварца који се добија алтерацијом 1 мола свежег неалтерисаног минерала

Table 4. Important fresh minerals, types and the degree of the alterations, the total volume change per 1 mole of fresh mineral in the alteration reaction and the number of moles of quartz obtained during alteration of 1 mole unaltered fresh mineral.

Свеж минерал (Fresh mineral)	Концентрација у стени (Concentration in the rock)	Тип алтерације (Type of alteration)	Степен алтерације (Degree of alteration)	Укупна запреминска промена по 1 молу свежег минерала (Total volume change per 1 mole of fresh mineral) (V_{fr})	Број мола кварца настало од 1 мола свежег минерала No of quartz molecules per mole of fresh mineral
Кварц (Quartz)	32.5 %				
Плагиоклас (Plagioclase)	33.5 %				
- албит (albite)		серицитизација (sericitization)	17 %	-8.4 cm ³	3
		каолинизација (kaolinization)	23 %	-5.5 cm ³	2
- анортит (anortite)		серицитизација (sericitization)	17 %	-7.0 cm ³	0
		каолинизација (kaolinization)	23 %	-9.3 cm ³	0
Фелдспат (Feldspar)	25.6 %				
- ортоклас (orthoclase)		серицитизација (sericitization)	17 %	-16.4 cm ³	2
		каолинизација (kaolinization)	23 %	-13.5 cm ³	2
Мусковит (Muscovite)	4.0 %	каолинизација (kaolinization)	23 %	+8.5 cm ³	0
Биотит (Biotite)	3.6 %	хлоритизација (chloritization)	2 %	-3.6 cm ³	1

Да би се израчунала укупна запремина гранита било је неопходно одредити које су то тежишке фракције минерала у њему, а потом је, полазећи од познатих моларних запремина (табела 3), утврђено да 99,2 g свежег гранита заузима запре-

мину од $37,67 \text{ cm}^3$ (табела 5). Израчуиата специфична тежина испитиване стене износила је $2,65 \text{ g/cm}^3$, што се поклапа са познатим вредностима за гранит.

Табела 5. Концентрација минерала у % у свежој гранитној стени, одговарајућа молска фракција и запремина
Table 5. Mineral concentration in weight % in the fresh granitic rock, corresponding mole fractions and volume.

Минерал Mineral	Тежински Wight (%)	V_{mol} (cm^3/mol)	M_t (g/mol)	Молска фракција $X = \text{tež. \%}/M_t$ (mol) Mole fraction $X = \text{wt. \%}/M_t$ (mol)	Запремина Volume (cm^3) $V_x = V_{\text{mol}} * X$
Кварц (Quartz)	32.5	22.7	60	0.54	12.26
Плагноклас – албит (Plagioclase – albite)	33.5	100.7	262	0.128	12.89
Фелдспат – ортоклас (Feldspar – orthoclase)	25.6	108.7	278	0.092	10.00
Мусковит (Muscovite)	4.0	140.7	398	0.01	1.41
Биотит (Biotite)	3.6	159.0	464	0.007	1.11
Укупно (Total)	99.2				37.67

Процеси алтерисања плагнокласа и фелдспата у серицит и каолинит, за које је претходно одређен степен алтерисања (табела 6, колона А) имају за последицу смањење садржаја свежих минерала у стени (табела 6, колона Б у молovima или колона Д у cm^3) и стварање одређених количина секундарног кварца (табела 6, последња колона).

Табела 6. Садржај свежих минерала, степен алтерације, укупан број алтерисаних молова, укупна молска промена по 1 молу свежих минерала, смањење запремине свежих минерала, број молова кварца створених по једном молу алтерисаног минерала и добијен број молова секундарног кварца.

Table 6. Fresh mineral, alteration degree, no of moles altered, total mole change per 1 mole of fresh mineral, volume decrease of the fresh mineral, no quartz molecules generated per altered mole of fresh mineral and obtained no. of moles of secondary quartz.

Минерал Mineral X (mol) V_x (cm^3)	Степен алтерације Alteration degree у (in) % (А)	Број алтерисаних молова No. of moles altered (В)	$V_{r/n}$ (cm^3) (С)	$V * C$ (cm^3) (D)	Број молова створеног кварца Moles of quartz generated	Секундарни кварц (мол) Secondary quartz (mole)
Na–плагноклас (Na–plagioclase) 0.128 мол (mole) или (or) 12.89 cm^3	Серицитизација (Sericitiation) 17 %	0.022	-8.4	-0.18	3	0.066
	Каолинизација (Kaolinization) 23 %	0.029	-5.5	-0.16	2	0.058
K–фелдспат (K–feldspar) 0.092 мол (mole) или (or) 10.00 cm^3	Серицитизација (Sericitization) 17 %	0.016	-16.4	-0.26	2	0.032
	Каолинизација (Kaolinization) 23 %	0.021	-13.5	-0.28	2	0.042
Укупно (Total)				-0.88		0.198

Како је контракција запремине система који се алтерирне последица алтерационих процеса, за количину од $99,2 \text{ g}$ или $37,67 \text{ cm}^3$ гранита утврђена је запреминска разлика (ΔV_r), између стања пре и после алтерационих процеса, од $0,88 \text{ cm}^3$, однос-

но укупна запремина алтерисане стене износила је $36,79 \text{ cm}^3$. Запреминаска разлика у процентима је 2,3%. Количина ослобођеног секундарног кварца је 0,189 мола или $4,49 \text{ cm}^3$, односно 11,88 g SiO_2 .

Лабораторијска испитивања на садржај секундарног кварца у алтерисаној стени показала су да се он креће од 0 до 22% (средње 7%). Иако су стене које окружују минерализацију изузетно силификоване ипак се могу уочити значајне количине секундарног кварца у жицама и прелинама које су настале током структурне и геолошке консолидације гранитоида Букуље.

Табела 7. Биланс алтерација гранитоида Букуље пре и након алтерационог процеса.

Table 7. Weathering audit of the Bukulja granitoid before and after alteration (weathering) process.

Минерал Mineral	Пре алтерација Before alteration (mole)	Број алтерисаних молова No. of moles altered	После алтерације (After alteration) (mole)	M_w (g)	Пре алтерације Before alteration (g)	После алтерације After alteration (g)
Кварц (Quartz)	0.54		0.54	60	32.5	32.5
Плагиоклас (Plagioclase)	0.128	0.051	0.077	262	33.5	20.17
Фелдспат (Feldspar)	0.092	0.037	0.055	278	25.6	15.29
Мусковит (Muscovite)	0.01		~ 0.01	398	4.0	~ 4.0
Биотит (Biotite)	0.007		~ 0.007	464	3.6	~ 3.6
Сек. кварц (Sec. quartz)	0.0		0.198	60	0.0	11.88
Серицит (Sericite)	0.0		0.0127	398	0.0	5.05
Каолинит (Kaolinite)	0.0		0.0125	258	0.0	3.23
Укупно (Total)					99.2	95.72

На основу израчунатих података може се сачинити коначни биланс алтерационих процеса (табела 7). Алтерациони процес има за последицу губљење свеже стене и добијање нових количина секундарних минерала. Укупни биланс показује да је укупни губитак масе у алтерисаном систему 3,48 g или 3,51% у односу на полазну количину од 99,2 g свеже гранитне стене. Израчуната укупна тежина стене након алтерације износи 95,72 g. Заостала количина неалтерисаног гранитног материјала после алтерационих процеса износи 75,56 g или свега 78,9 % од укупног стенског садржаја који је задржао је карактеристике свежих гранитних стена. Количина секундарних минерала као што су серицит, каолинит и кварц је 20,16 g. Израчуната специфична тежина алтерисане стене је $2,60 \text{ g/cm}^3$. Измерена специфична тежина алтерисане стене била је скоро иста или нешто мања од израчунате.

ЗАКЉУЧАК

Просторни положај хидротермалне минерализације урана у гранитоиду Букуље је у основи контролисана структурним елементима – раседима и пратећим пуко-тиским системима. Осим у њима, значајан део рудне минерализације је тесно ве-

зан и за прслинске просторе који су настали током интеракције хидротермалних флуида са матичном стеном. Отуда се контракција запремине гранитоида као последица физичко–хемијских процеса услед дејства хидротермалних раствора такође може третирати као контролни фактор просторног положаја орудњења урана. Алтерације примарних петрогених минерала које садрже повишен садржај алкалних и земноалкалних метала као што су плагнокласи и фелдспати, су основни процеси који су дали поменути нови простор. Сви они простори који су испуњени поменутиим примарним минералима представљају потенцијална места за депоновање уранске минерализације и минерализације која садржи уран као елеменат у траговима. То значи да су зоне са повећаним степеном алтерације уједно и места на којима се одвија дисеминација урана. Поред ових простора уран је таложен и на уобичајени начин у раседима и прслинама гранитоида Букуље.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	461-475	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

UDC 552.32:553.065:553.495(497.11)

Original scientific paper

THE VOLUME CONTRACTION OF THE BUKULJA GRANITOIDE DUE TO HYDROTHERMAL ALTERATION: THE CONTROLLING FACTOR OF THE URANIUM MINERALIZATION IN THE PARENT ROCK

by

Ivan Gržetić* and Rade Jelenković*

The influence of hydrothermal activity, before and during ore deposition in Bukulja granitoides is measured by determination of volume contraction of the parent rocks. On the basis of the field investigations, experimental laboratory measurements and appropriate model the total volume change of the solid phase (ΔV_r) was calculated assuming that all reaction components are known for dominating alteration processes. The obtained results were scaled to 1 mole of each altering mineral ($\Delta V_{r/n}$) in the system.

There is a direct dependence between the volume contraction of the granitoides and the localization and amount of the uranium containing mineralization in the parent rock.

Key words: Bukulja granitoides, alterations, degree of alteration, weathering audit

INTRODUCTION

The Bukulja granitoides complex was a suitable geological environment for deposition of numerous low temperature hydrothermal deposits and occurrences of uranium belonging to the lateral-secretional type of mineralization. The ore appears mainly in the form of veins, lenses and irregular shaped bodies with disseminations type of mineralizations. It is localized in the fault zones and the accompanying fissure systems in the southern and south-western parts of the granitoides complex (Jelenković, 1988, 1989, 1991). The genesis of uranium mineralization is rather complex process (Jelenković & Gržetić, 1995; Gržetić & Jelenković, 1995) which can not be investigated separately from the alteration processes, this paper treats alteration (weathering) processes alone as a physico-chemical process.

More thorough investigations have shown that ore mineralization was controlled not only by "classical" factors (magmatic, structural et al.), but also by different facies of hydrothermal alterations. The most prominent consequences of these alterations are the structural and chemical changes of the parent rock minerals. These processes are physico-

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade.

–chemical and they are always followed by volume changes which appear as a difference between fresh and altered rock minerals.

Free space for fluid percolation and mineral deposition during hydrothermal processes could be obtained by physical activities in the crust which can give for example faults and accompanying fissures and chemical activities which can either exchange parent rock minerals for ore minerals (metasomathosis) or altered parent rock minerals which consequence is volume contraction which gives free space for additional ore mineralization.

In the case of Bukulja granitoide volume contraction opens an additional free space for mineral deposition during mineralization process. This is one of the most important processes which permits mineralization during hydrothermal activity besides mineral deposition in faults and fissure systems.

COMPOSITION OF THE BUKULJA GRANITOIDE

Field and laboratory investigation have shown that the Bukulja granitoide consist of several main mineral species and a large number of accessory minerals which are represented in Table 1.

Qualitative trace element analysis have shown that Bukulja granitoide contains low concentrations of: Ga, Ba, Sr, Be, Li, Rb, Sn, Mo, W, U, Th, Ra etc.

ALTERATIONS OF THE BUKULJA GRANITOIDE

In general, facies of alterations of the Bukulja granitoide accompanying ore mineralizations were the consequence of the acid hydrothermal activity. The pH of the acid fluids was controlled by the fugacity CO_2 in the hydrothermal system, since the granitoide is in contact with surrounding carbonate rocks.

In relation to the period of uranium mineralization one can resolve the following alteration fazes: 1) predepositional, 2) sindeposition, and 3) postdepositional alteration phase. The main alteration types are: a) argilization (pre- and sindepositional) which is characterized by the presence of sericite, kaolinite and chlorite in the altered rock. b) silification (pre- sin- and postdepositional) which accompanies always all kinds of acid alteration of aluminosilicates. c) greisenization a powerful predepositional alteration process which opens a path for any other alteration process and structural transformation of the parent rock by leaching alkaline and calc-alkaline elements. The consequence of that process was the increase of the rock porosity. The specific weight of the fresh granitic rock is always higher the altered one.

Field and laboratory investigations shows that all altering facies of the Bukulja granitoide could be represented with several main alteration process (Jelenković, 1991). The degree of each alteration reaction is determined and represented in Table 2.

The accompanying, but less important alteration processes are albitization and pyritization of the parent rock. Nevertheless, these processes did not influence the global ore forming process and uranium deposition.

Starting stages of hydrothermal activity, pre- and sindepozitional alteration processes (sericitization, chloritization and greisenization), are characterized by isostructural types of metasomatic exchanges. Ending phases of alterations are characterized by total and com-

plete, structural and chemical changes of the parent rock. Many of these alteration processes influenced the process of uranium deposition. Chemically and physico-chemically metastable hydrothermal system enriched with uranium was disturbed by newly dissolved ion species from the wall rocks which caused precipitation of various minerals of the hydrothermal origin, among which uranium minerals or other minerals enriched with uranium were found. But, there were some other processes which were not directly provoked by the mutual interaction of the wall rocks and hydrothermal system. Temperature and pressure decrease initiated processes of sulphidization and partly hematization.

The production of SiO_2 necessary for the process of silification was tightly bound to some of the alteration processes. The most important alterations are represented by their reactions (from 1 to 8). All these reactions are spontaneous. That is confirmed by calculation of free energy of reaction ($\Delta G_{\text{reaction}} = \sum \Delta G_{\text{products}} - \sum \Delta G_{\text{reactants}}$). The negative sign of $\Delta G_{\text{reaction}}$ means that the reaction is spontaneous. Each reaction has its global volume change ($\Delta V_{\text{reaction}} = \sum V_{\text{products}} - \sum V_{\text{reactants}}$). All calculations are based on data (Robie et al., 1979) represented in table 3.

Field and laboratory investigations have proven that sericitization and kaolinization are dominant alteration reactions (Table 2). Since these altering processes affect plagioclases and feldspars the most, it is decided to investigate them in more details. Chloritization of biotite and kaolinization of muscovite are less important because their concentrations in Bukulja granitoides are low in comparison to other rock forming minerals and the corresponding alteration degrees are minor. The amount of anortite is quite low in comparison to albite since the concentration anortite in oligoclase in Bukulja granitoides (Table 1) is very low. So the plagioclase in the further investigations is actually taken as Na-plagioclase. Nevertheless, the alteration (weathering) reactions could be represented by the following equations:

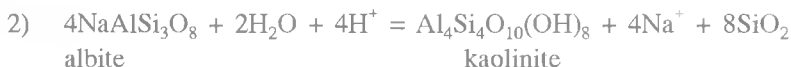
– sericitization and kaolonization of plagioclase minerals albite and anortite:



albite

sericite

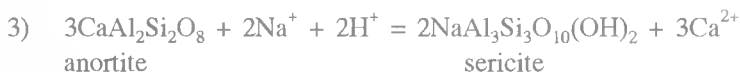
$$\Delta G_{\text{reaction}} = -191 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{reaction}} = -25.2 \text{ cm}^3$$



albite

kaolinite

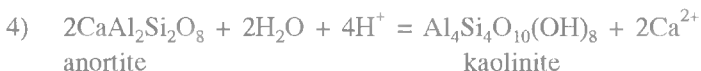
$$\Delta G_{\text{reaction}} = -146 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{reaction}} = -22.2 \text{ cm}^3$$



anortite

sericite

$$\Delta G_{\text{reaction}} = -278 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{reaction}} = -21.0 \text{ cm}^3$$



anortite

kaolinite

$$\Delta G_{\text{reaction}} = -208 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{reaction}} = -18.6 \text{ cm}^3$$

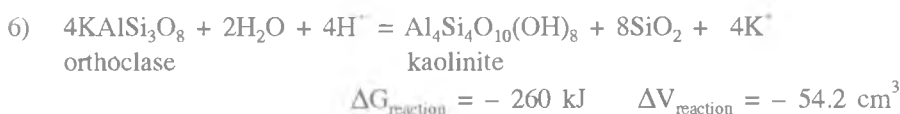
– sericitization and kaolonization of feldspar mineral orthoclase:



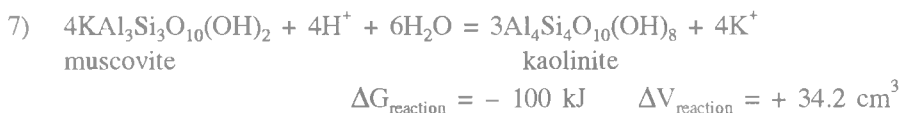
orthoclase

sericite

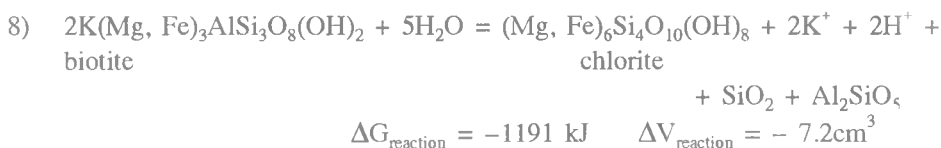
$$\Delta G_{\text{reaction}} = -80 \text{ kJ} \quad \Delta V_{\text{reaction}} = -49.2 \text{ cm}^3$$



– kaolinization of muscovite:



– and chloritization of biotite:



There is no contribution of the ions in the total volume change of these reactions since they were dissolved in water and carried away during percolation of the hydrothermal fluids through the granitoid system of Bukulja. Actually, the total volume change is only dependent on the volume difference between solid phases.

WEATHERING AUDIT OF THE BUKULJA GRANITOIDE

Although the weathering (alteration) reactions previously represented are to some extent approximations of what really happened in nature, since the used formulas exhibit the idealized chemical composition of the granite constituent minerals, it is assumed that the accepted model is a powerful tool to explain the volume contraction phenomena.

Following the stoichiometry of the chemical reactions and knowing the alteration degree one can easily calculate total volume change per 1 mole of the fresh mineral during its alteration into end products (Table 4).

In purpose to calculate total volume of the granite it was necessary to find out what are the weight fractions of the constituent minerals and then, on the basis of known molar volumes (Table 3), to conclude that 99.2 g of fresh granite has the volume of 37.67 cm³ (Table 5). The calculated specific gravity of the investigated rock is 2.65 g/t, what is an exact value for granitic one.

The process of plagioclase and feldspar alterations into sericite and kaolinite with previously determined alteration degree (Table 6, column A) gave certain loss of fresh minerals (Table 6, column B in moles, or column D in cm³) and generated corresponding amounts of secondary quartz (Table 6, last column).

Since the volume contraction is a consequence of the alteration process, for the amount of 99.2 g or 37.67 cm³ of granite it was found that the volume difference (ΔV_v) between the states before and after alteration process was equal to 0.88 cm³, or the total volume of the corresponding altered rock is 36.79 cm³. The volume decrease is equal to 2.3%. The amount of the released secondary quartz is 0.198 mole or 4.49 cm³, or 11.88 g SiO₂. The laboratory investigation of the secondary quartz in the rock samples have shown that its amount in the total

quartz in the rock varies from 0 to 22 % (average 7 %). Although the rocks surrounding the hydrothermal mineralization are strongly silified, one can find considerable amounts of quartz in the vein systems and cracks arose during structural and geological consolidation of the Bukulja granitoids.

On the basis of the calculated data one can make a final weathering audit (Table 7). The alteration process caused the loss of fresh rocks and the gain of secondary minerals. A total audit says that an overall loss of matter is 3.48 g or 3.51 % in comparison to the starting material (99.2 g). The calculated weight of the rock after alteration process was only 95.72 g. The amount of the unaltered rock after alteration process is 75.56 g or 78.9 % of the total altered rock retained characteristics of the fresh granite. The amount of the secondary minerals sericite, kaolinite and quartz is 20.16 g. The calculated specific gravity of the altered rock was 2.60 g/t. The real value was less or almost the same as the calculated one.

CONCLUSION

The space distribution of the hydrothermal mineralization in the granitoids of Bukulja is mainly controlled by the fault structures and rupture systems. But considerable amount of the mineralization was tightly bound to pore systems arose during interactions between hydrothermal fluids and the parent rocks. The volume contraction as a consequence of physico-chemical changes of the granitoids due to hydrothermal activity which produced some new available space for the mineralization of dissemination type which could be as well treated as a controlling factor for mineralization spatial distribution. The alteration of rock minerals with high content of alkaline and calcoalkaline elements, like plagioclases and feldspars, are actually the main processes which gave new space. All those locations with high concentration of these minerals are potentially the places where the uranium mineralization and mineralization that contains traces of uranium should disseminate. So, the advanced alteration sites are at the same time the sites of uranium dissemination beyond the fault and fissure structures in the Bukulja granitoids.

Translated by authors

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Jelenković R., 1988: Alteracione promene granitoida Bukulje kao kontrolni faktor lokalizacije hidrotermalnih orudnjenja urana.– *Tehnika – RGM*, Vol. 1–2, 1–4, Beograd.
- Jelenković R., 1990: Prilog poznavanju strukturnih karakteristika granitoidnog kompleksa Bukulje.– *Ibid.*, Vol. 1–2, 9–11, Beograd
- Jelenković R., 1988: Mineralizacija urana Sumadije: genetski i morfostrukturni tipovi.– Rudarsko-geološki fakultet, Katedra za ekonomsku geologiju, Posebno izdanje br. 2, 187 str., Beograd.
- Jelenković R. & Gržetić I., 1995: Uranium mineralization in the Janja granitoid complex (Easter Serbia, Yugoslavia), metalogenic features and model of genesis.– *Proceedings of the Carpatobalkan Assotioation, Geological Society of Greece Spec. Pub. 4/2, 737–740, Athenes.*
- Gržetić I. & Jelenković R., 1995: Prirodni radioaktivni elementi, geološko poreko i oblici pojavljivanja i migracije. U: M. Kovačević et al. (Ur.), *Jonizujuće zračenje iz prirode, Monografija.*, Jugoslovensko društvo za zaštitu od zračenja, 3–41, Vinča – Beograd.
- Robie R.A., Hemingway, R.S. & Fisher J.R., 1979: Thermodynamic properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures.– *US Geol. Sur. Bul. No. 1452.*