

## ROLA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ W GEOCHEMICZNYM CYKLU URANOWYM

WIEKSZOŚĆ GEOLOGÓW badających powstawanie osadowych koncentracji uranowych decydującą rolę przypisuje związkowi ziół z substancjami organicznymi. Potwierdzeniem istnienia tego związku są liczne przykłady występowania uranu prawie we wszystkich postaciach substancji organicznej w różnych utworach skalnych. Dla przykładu, torf często zawiera już przemysłowe ilości uranu. W lignicie i węglach brunatnych w szeregu przypadków występuje uran, rozłożony w sposób nieregularny, w większych ilościach niż w skałach otaczających.

Większość węgla kamiennych i warstw paragenetycznych łupków węglowych jest nieuranonośna, lecz spotykane w prowincjach uranonośnych zawierają niekiedy do dziesiątych procenta uranu.

Badania ropy na zawartość uranu wykazały, że większość jest nieuranonośna, chociaż niektóre ropy asfaltowe zawierają w popiele około 0,5% uranu (11). Łupki węglowe i bitumiczne, szeroko rozpowszechnione we wszystkich częściach świata stanowią olbrzymie potencjalne źródło uranu, mimo że zawartość uranu nie przewyższa w nich około 0,02%.

W asfaltach, asfaltytach, kerytach i antraksolitach, obok wanadu, zawartość uranu osiąga nieraz kilka procent (11, 13, 14).

Oprócz kaustobiolitów uran w znacznie większych ilościach spotyka się w skałach, gdzie substancja organiczna znajduje się w postaci wtrąceń. Te wtrącenia, będące pozostałościami roślin lub soczewkami asfaltytu w piaskowcach, pirobitumami w wapieniach i łupkach, zawierają zwykle ok. 1% uranu (9).

Niniejszy referat ma na celu ogólne przedstawienie współczesnego stanu wiadomości o roli substancji organicznej w geologicznych warunkach koncentracji uranu i próbę geochemicznego naświetlenia mechanizmu tej koncentracji.

### NIEKTÓRE PRAWDŁOWOŚCI ROZKŁADU URANU W KOPALNIACH PALNYCH I SKAŁACH ZAWIERAJĄCYCH WTRĄCENIA ORGANICZNE

Zawartość uranu bardzo się waha nie tylko w różnych skałach, lecz także w obrębie poszczególnych ziół, odcinków ziół i poszczególnych odbitkach autoradiograficznych, gdzie w jednorodnej masie organicznej widać miejsca o różnym stopniu koncentracji uranu. Nierównomierność rozkładu uranu w masie organicznej dobrze ilustruje wahanie zawartości uranu we frakcjach o różnym ciężarze właściwym, wydzielonych z tej masy organicznej (14).

Nierównomierność i nieregularność występowania uranowego okruszczenia świadczy o skomplikowanym charakterze procesów prowadzących do koncentracji uranu. Jednak na podstawie zaobserwowanych faktów i opisów ziół z literatury można wyróżnić niektóre ogólne prawidłowości rozkładu uranu w skałach zawierających substancję organiczną.

Miejsca wzbogacenia w uran i substancję organiczną spotyka się prawie we wszystkich rodzajach skał osadowych, jak np. w skałach okrukowych (zlepieńce, piaskowce, aleuryty), skałach węglanowych i fosforanowych. Nie obserwuje się więc zależności okruszczenia uranowego od charakteru skały.

W tych samych skałach spotyka się miejsca z tą samą substancją organiczną, lecz ubogą w uran. Podwyższoną zawartość uranu obserwuje się w piaskowcach z substancją organiczną, a jednocześnie w tym piaskowcu bez wtrąceń substancji organicznej

uranu nie ma. Świadczy to o geochemicznym charakterze koncentracji.

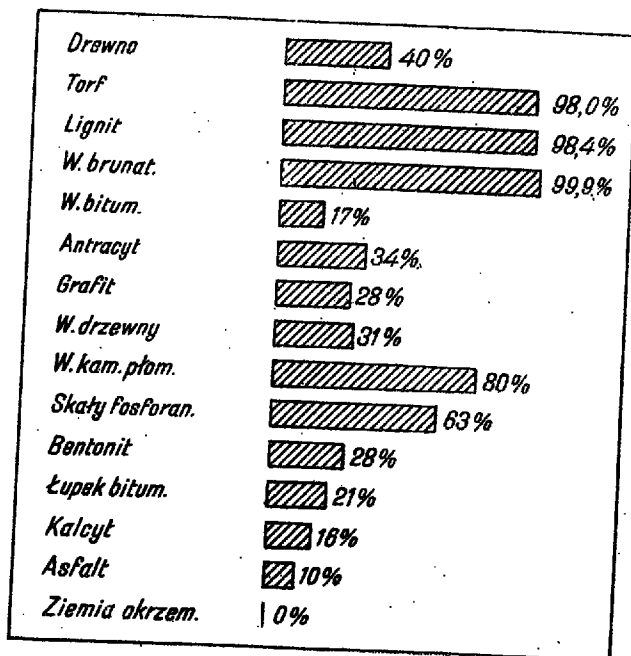
Mimo stwierdzonego związku uranu z substancją organiczną nie obserwuje się ogólnie prostej zależności między tymi dwoma składnikami. Ogólnie stwierdza się zwiększoną ilość uranu w pośrednich frakcjach (c. wł. 1,5—2,4). Lekka frakcja i ciężka zawierają zwykle procentowo małą ilość uranu.

W wielu ziołach osadowych wraz z podwyższoną zawartością uranu w substancji organicznej obserwuje się podwyższoną zawartość niektórych innych pierwiastków: wanadu, molibdenu, ziem rzadkich, miedzi, niklu, kobaltu, selenu i innych. Dokładnej korelacji między uranem a tymi pierwiastkami nie stwierdzono.

Skały z substancjami organicznymi są uranonośne głównie w prowincjach uranowych, tzn. gdzie zapewnione jest źródło uranu.

Obserwuje się określony związek z przepuszczalnością skał. Np. w ziołach węglowych epigenetycznego okruszczenia najbardziej wzbogacone w uran miejsca znajdują się koło porowatych skał piaszczystych.

Wiek skał w ogólnym przypadku nie wyróżnia się wzbogaceniem w uran substancji organicznych. Uran spotyka się prawie we wszystkich utworach od kambru (łupki) do czwartorzędu (torfy, gleby). W niektórych utworach można wyróżnić okresy sprzyjające wzbogaceniu w uran. Prawdopodobnie w tych okresach zachodziło silne rozmywanie skał promieniotwórczych. Dla łupków sprzyjający jest niższy paleozoik; w miarę przesuwania się do późniejszych okresów zawartość i ogólna ilość uranu w nich obniża się. Dla węgla szczególnie się wyróżnia okres jurajski, dla bituminów — trzeciorzęd. Niektórzy badacze oddają pierwszeństwo suchemu klimatowi pustyniowemu i półpustyniowemu i rejonom rozkładu starszych skał uranonośnych, łącząc wzbogacenie ze znosem materiału w miejsca powstawania młodszych utworów osadowych (25).



Ryc. 1. Procentowa ilość uranu wyekstrahowana przez adsorbent z roztworu siarczanu uranowego, zawierającego 200 części na milion uranu. Według S. Moore'a. „Econ. Geol.” 1954, v. 49, nr 6.

Obserwuje się wpływ wzmożonej działalności tektonicznej (występującej zwłaszcza w trzeciorzędzie) na okruszcowanie, szczególnie w złożach związanych swoim pochodzeniem z procesami epigenetycznymi. Poszczególne miejscami o podwyższonej zawartości uranu w tym przypadku towarzyszą strefy pofałdowań, pęknięcia i szczeliny.

Nagromadzenie uranu wiąże się z geochemicznym charakterem środowiska. Koncentracja uranu występuje w rejonach, gdzie możliwa jest akumulacja produktów wietrzenia skał magmowych lub starych złóż rudnych. Wyróżnia się facja węglowa, facja skał roponośnych i facja skał teryogenicznych, wzbogaconych w resztki roślin.

Substancje organiczne mogą być uranonośne niezależnie od charakteru i stopnia karbonizacji.

Stopień karbonizacji ma wpływ na postać związków uranowych. Jeśli porównać różne substancje według stopnia karbonizacji, to w miarę wzrostu karbonizacji powiększa się ilość uranu nierozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie solnym. Prawdopodobnie dzieje się to dlatego, że w takim procesie karbonizacji substancji organicznej uran ulega redukcji do czterowartościowego (ryc. 2).

Stopień utlenienia substancji organicznej jest ważnym czynnikiem uruchamiającym i wiążącym uran, ponieważ przy utlenieniu tworzą się wtórne kwasy huminowe i inne grupy funkcyjne, zdolne do reakcji ze związkami uranowymi (ryc. 2).

Zagadnienie podziału uranu na poszczególne odmiany petrograficzne węgla jest jeszcze bardzo mało zbadane. Jeżeli w niektórych złożach stwierdza się zależność uranu od zawartości popiołu, to w nich koncentracja uranu była uwarunkowana mineralnymi domieszkami w popiele (wodorotlenki żelaza, glinu, iły i inne).

Szczególnie należy podkreślić wpływ fosforu na okruszcowanie osadów w uran. Gdy wysalanie uranu zachodzi na substancji organicznej z nagromadzeniem jakichkolwiek fosforanów, uran przede wszystkim wiąże się z anionem fosforanowym. W osadach fosforanowych stwierdza się osadzanie się uranu nawet w obecności niedużych ilości substancji organicznej. Zależność między substancją organiczną, uranem i fosforem jest przedmiotem szczegółowego dalszego badania.

#### FAKTY GEOCHEMICZNE

Przy rozpatrywaniu roli substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym należy wziąć pod uwagę rozpowszechnienie, ilościowe stosunki, źródła i postać migracji substancji organicznej i uranu w litosferze i hydrosferze.

Węgiel niewęglanowy zawarty jest prawie we wszystkich skałach w znacznie większych ilościach niż uran, wskazuje to tabela I.

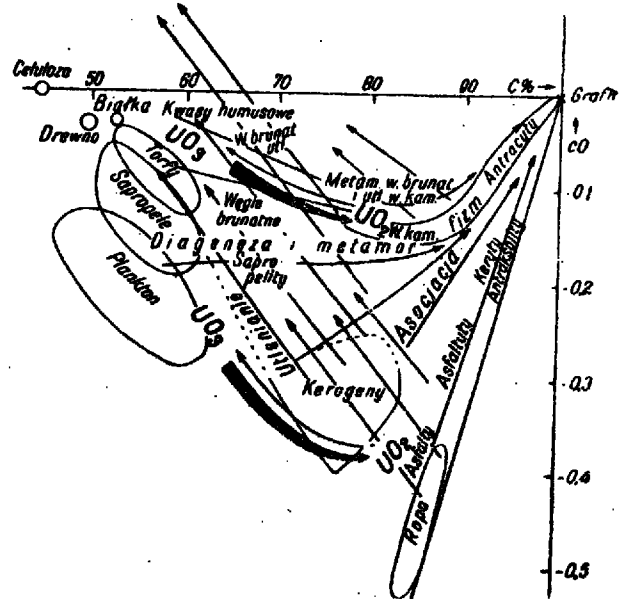
Tabela

ROZPOWSZECHNIENIE WĘGLA NIEWĘGLANOWEGO I URANU  
(% ciężarowy, średni dla C wg Wiesińskiego, dla U wg Holmese)

Rodzaj skały	%C	%U	$\frac{C}{U}$
Skały magmowe	0,1	$6 \times 10^{-4}$	167
Skały osadowe ogółem	0,65	$3,6 \times 10^{-4}$	1800
Iły, łupki	0,8	$4,5 \times 10^{-4}$	1780
Piaski i piaskowce	0,6	$4,2 \times 10^{-4}$	1430
Skały węglanowe	0,8	$2,7 \times 10^{-4}$	2960

Wiesiński przyjmuje, że w skałach osadowych średnio 1% węgla znajduje się w postaci związków organicznych i grafitu. Zarówno dla litosfery, jak i dla hydrosfery głównym dostawcą substancji orga-

nicznej jest świat zwierzęcy i roślinny. Z przytoczonych danych można przypuszczać, że uran na wszelkich etapach migracji spotyka dostateczną ilość substancji organicznej w tej czy innej postaci.



Ryc. 2. Wykres stopnia utlenienia z liniami utlenienia i molekularnej asocjacji.

Transport i większość reakcji odbywa się w środowisku wodnym, ważną więc rolę odgrywa postać występowania substancji organicznej w hydrosferze. Oprócz żywych i martwych organizmów zwierzęcych i roślinnych znajdują się substancje organiczne rozpuszczone w wodzie. Zasadnicza masa substancji żywej biosfery znajduje się w oceanie głównie w postaci planktonu. Według zdania szeregu badaczy, ilość substancji organicznej rozpuszczonej w wodzie morskiej przewyższa jej ilość zawartą w organizmach żywych. Z powodu trudności oznaczenia ilości rozpuszczonej substancji organicznej obok żywej, jej istota oraz ilość jest dotychczas zupełnie nieznaną (27).

#### ZRÓDŁA URANU

Współcześnie przyjmuje się, że główna koncentracja uranu polega na przechodzeniu uranu z wód naturalnych w fazę stałą. Dlatego też postać występowania uranu w wodzie oceanu, jeziorach kontynentalnych, rzekach, w wodach gruntowych i podziemnych jest obecnie jednym z najbardziej ciekawych problemów geochemicznych.

Jak wiadomo, uran w wodzie pochodzi głównie z procesów ługowania a nie rozpuszczania, tzn. nie pochodzi z sieci krystalicznej. O obecności więc uranu w wodzie decyduje głównie postać występowania uranu w skale pierwotnej, tj. obecność uranu zdolnego do migracji pod działaniem roztworów wodnych, czyli tzw. uranu labilny. Jako źródła uranu należy wyróżnić:

1. Wietrzejące masy granitowe o podwyższonym klarku uranu oraz skały pegmatytowe.
2. Roztwory hydrotermalne przenikające szczelinami i spękaniem w pokłady z substancjami organicznymi, wskutek czego osadzają w nich uran.
3. Tufy zawierające mineralizację uranową (strefa wulkaniczna) rozmywane przez wody.
4. Uranonośne skały osadowe wtórnie rozmywane przez wody.

Badania mineralogiczno-petrograficzne skał wylewnych wykazały, że uran występuje zwykle w sieci krystalicznej minerałów skałotwórczych i akcesorycznych oraz w przestrzeni międzykrystalicznej, tj. w kapilarach i innych wydrążeniach wypełnio-

nych materiałem luźnym. Według Piccolottiego i Hamiltona (12), źródłem uranu w tych skałach może być oprócz uraninitu uran zawarty w międzykryształicznym luźnym materiale i mieszczący się w obwódcie żelazistej (iron haless), otaczającej niektóre minerały akcesoryczne (cyrkon, ilmenit) i nawet główne. Materiał promieniotwórczy w takich miejscach łatwo ługuje się wskutek działalności późnohydrotermalnej (przez rozpuszczenie) lub w procesie wietrzenia.

#### POSTAĆ MIGRACJI

Z każdego pierwotnego źródła uran w końcu dostaje się do wody. Woda stanowi główny ośrodek tworzenia się skał osadowych, jest również głównym przenośnikiem uranu z jego źródeł. Zawartość uranu w wodzie zależy głównie od geochemicznego charakteru środowiska.

Tabela II

#### ZAWARTOŚĆ URANU W WODACH NATURALNYCH

Charakter środowiska	Zawartość U w wodzie w g/l
Rozpuszczanie minerałów uranowych	$x \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-2}$
Ługowanie uranu rozproszonego i zaadsorbowanego	$x \cdot 10^{-5} - x \cdot 10^{-4}$
Ługowanie uranu rozproszonego	$x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-7}$
Skały osadowe ługowane wodami chlorkowo-sodowo-wapniowymi	$x \cdot 10^{-5} - x \cdot 10^{-6}$
Strefa redukcyjna (subst. org. H <sub>2</sub> S)	$x \cdot 10^{-7} - x \cdot 10^{-8}$
Woda morską	0,15 - 1,6 · 10 <sup>-6</sup>

Jak wiadomo, pospolitą formą migracji uranu jest U<sup>6+</sup>, który w odróżnieniu od U<sup>4+</sup> nie występuje w stanie wolnym, lecz wszędzie tworzy kompleksowy dwuwartościowy kation (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Jest to wynik posiadania przez U<sup>6+</sup> wysokiego ładunku w stosunku do wymiaru (jon uranu o dużym polu elektrycznym) i własności polaryzacyjnych. Z powodu dużego rozmiaru kation (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> prawdopodobnie nie ma izomorficznych zastępców. Dlatego też własności do rozpraszania w wyniku izomorfizmu u U<sup>6+</sup> są znacznie mniejsze niż u U<sup>4+</sup>. Zdolność do migracji znacznie zwiększa duża rozpuszczalność soli jonu uranowego zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym. Uran ze skał przechodzi najłatwiej do wód o specjalnym składzie mineralnym. Rozpuszczaniu sprzyjają kwaśne i alkaliczne wody ze znaczną zawartością tlenu (dla ustalenia U—IV do U—VI), obecność agresywnego CO<sub>2</sub> lub utlenianie siarczków w złożach rudnych (kwaśne roztwory siarczanowe). Najlepiej wylugowuje się uran wodami zawierającymi Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i NaHCO<sub>3</sub> (31).

W przeważającej masie wód hydrosfery główna część uranu znajduje się w postaci łatwo rozpuszczalnego kompleksu typu Na<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], który dysocjuje na jony 4Na<sup>+</sup> + [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Ta forma jest stała w granicach od pH = 6,6 i wyżej.

Uran w wodach naturalnych prawdopodobnie może istnieć i w formie zoli wodorotlenku [UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> przy pH powyżej 4,0 lub innych koloidów. Migracji uranu w tej formie na dalsze odległości można się spodziewać tylko w stanie adsorbowanym na zawieszinie ilastej obecnej w wodach naturalnych lub w postaci koagulacji z koloidalnym kwasem krzemowym, wodorotlenkiem żelaza, glinu, organicznymi substancjami i innymi.

Prawdopodobnie bardzo pospolitą postacią występowania uranu w wodzie jest związek uranu z substancjami organicznymi. Dokładnych danych co do ich składu chemicznego i własności jeszcze nie ma. Na podstawie doświadczeń przeprowadzonych przez Szalaya (30), Manską i współpracowników (15) można przypuszczać, że uran występuje w postaci związków kompleksowych z członami złożonej grupy wysokomolekularnych substancji humusowych (kwasami

huminowymi, fulwowymi, hymatomelanowymi, ulminowymi i innymi). Wymienione kwasy stanowią produkty bardzo złożonego procesu humifikacji substancji organicznych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego. Struktura ich składa się z pierścienia poliaromatycznego i związków cyklicznych, zawierających azot z grupami funkcyjnymi, takimi jak: fenylhydroksylowa, metoksylova, karboksylowa, zdolnymi do reakcji wymiany z solami i zasadami. Najbardziej ruchliwy jest wodor karboksylowy, mniej fenolowy i hydroksylowy. Niektóre związki substancji humusowych z metalami są znacznie odporne na działanie kwasów i alkali, co oznacza, że nie są to zwykłe sole, lecz związki kompleksowe. Działaniem kwasów tracą się wraz z metalem. Kwasy huminowe i fulwowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie i kwaśnych roztworach. Manska i współpracownicy doszły do wniosku, że właśnie uran z tymi kwasami może migrować w wodach, tracąc się z nimi, gdy kwasowość zbliży się do pH = 6—7. Z tych związków organicznych, uran nie jest wypierany przez wapń.

W skład wód bagiennych jak również roztworów glebowych wchodzi tak zwane kwasy krenowe, które są wrażliwe na utlenienie, i kwasy apokrenowe odporne na utlenienie nazywane również kwasami glebowymi (23). Wymienione kwasy, należące do grupy kwasów fulwowych, jak również kwasy huminowe prawdopodobnie mogą występować w glebie w postaci związków typu estrów łatwo zmydlanych roztworami alkalicznymi, tworząc odpowiednie kwasy. Procesy te tłumaczyłoby, dlaczego uran w warunkach roztworów glebowych zawierających węglany, dwuwęglany i substancje organiczne jest bardzo ruchliwy i tworzy rozpuszczalne związki kompleksowe. W tym przypadku uran może być również ługowany z minerałów glebowych, a sorpcja nie odgrywa większej roli (25).

Substancje organiczne obecne w hydrosferze mogą również drogą pośrednią ułatwiać migrację związkowi uranu, występując w roli koloidów ochronnych, przeszkadzając w ten sposób w koagulacji zoli związków organicznych i nieorganicznych koloidów z zasorbowanymi związkami uranu.

Dzięki dobrej rozpuszczalności niektórych związków uranowych w węglowodorach i zdolności uranu do tworzenia kompleksów z kwasami naftenowymi składniki ropy mogą również przenosić uran, gdy wejdą w kontakt z rozpuszczalnymi w nich minerałami uranowymi (31).

#### MECHANIZM KONCENTRACJI

Niezależnie od sposobu powstawania samego złoża, tj. zagadnień związanych z diagenetą, syngenezą czy epigenetą, rozpatrzone zostaną tylko te procesy, w których udział substancji organicznej, bezpośredni czy pośredni, nie ulega wątpliwości.

Na podstawie danych z literatury, chemii ogólnej i niektórych wyników eksperymentalnych można obecnie wyróżnić następujące główne procesy konkurujące ze sobą w strefie hipergenicznej przy osadzaniu się uranu: procesy biogeochemiczne; tworzenie się związków uranu trudno rozpuszczalnych; procesy sorpcji.

**Procesy biogeochemiczne.** Niektórzy autorzy przyjmują, że głównymi koncentratorami uranu są rośliny i fauna, rosnąca w środowisku wodnym lub na lądzie, zakładając, że mikroorganizmy żyjące w anerozowych warunkach mogą wykorzystywać energię promieniotwórczą do vegetacji (17, 19, 26).

Dotychczasowe badania wykazały, że wpływ pierwiastków promieniotwórczych na organizmy żywe jest dwojaki: przy dużych dawkach — zgnębny, przy umiarkowanych — dodatni. Mimo że zawartość uranu w roślinach jest zazwyczaj wyższa niż w glebie, nie znane są rośliny zdolne gromadzić uran w znacznie większych ilościach. Należy uważać za słuszne twierdzenie Davidsona i Ponsforda (6), którzy utrzymują za nieprawdopodobne nagromadzenie uranu przez karboński świat roślinny. Wszystkie

związki uranowe są trujące, dlatego uran nie jest znany jako biopierwiastek. Nie wyklucza to możliwości koncentracji uranu przez obumarłe rośliny i faunę w czasie gnicia (złoża karnotytywowe, płaski miedzionośne z uranem). W tym przypadku mechanizm akumulacji uranu polega prawdopodobnie na wiązaniu uranu przez produkty rozkładu poprzez sorpcję i tworzenie związków organicznych. Badania wykazały (15), że zarówno chityna, jak i jej produkty hydrolizy, glukozamina i melanoidyny, silnie wiążą uran. Wnioskować stąd można, że chityna (kompleks polisacharydowy z azotem) jest tym czynnikiem koncentrującym uran, powodując raczej zgubny wpływ na żywy organizm. Nie została do tychczas stwierdzona dla uranu prawidłowość podobna do germanu występującego w utworach humusowych, czy do wanadu związanego z substancjami bitumicznymi, w których stwierdzono wanadynowe kompleksy porfiryń, podstawowej substancji chlorofyllu, potwierdzającego dwa ważne fakty, że wanad spełnia rolę biologiczną i że świat roślinny i zwierzęcy bierze wybitny udział w powstawaniu ropy (32).

**Tworzenie się związków uranu trudno rozpuszczalnych.** Wyniki szczegółowego badania licznych złóż uranu wskazują, że przejście uranu z wody do osadu przebiega w rezultacie współdziałania również szeregu reakcji chemicznych. Mimo że te procesy w warunkach naturalnych są niedostatecznie zbadane, można wyróżnić między innymi następujące: strącanie osadów uranu w wyniku hydrolizy, koagulacji na produktach hydrolizy, redukcji i współstrącania.

Uran migrujący w wodzie w postaci huminianów i fulwonianów uranowych strąca się z tymi związkami, gdy kwasowość spadnie poniżej  $\text{pH} = 6$ . Obecność żelaza przyspiesza strącanie, prawdopodobnie zachodzi współstrącanie uranu z huminianem żelaza. Melanoidyny rozpuszczone w wodzie zdolne są do tworzenia osadów z uranem, tak prawdopodobnie koncentrował się uran w łupkach diktionemowych przy rozkładzie pancerza chitynowego graptolitów (15). Strącaniu połączeń organicznych uranu przez hydrolizę towarzyszy koagulacja żeli kwasów huminowych, pociągając ze sobą część związków uranowych. W morskich basenach ten proces ma pod rządą rolę i zachodzi tylko w tym przypadku, jeśli z ładu dopływają kwasy huminowe.

Redukcja U—VI do U—IV powoduje przejście uranu w fazę stałą wskutek znacznie mniejszej rozpuszczalności związków uranu czterowartościowego przy znacznie większej ich zdolności do hydrolizy. Obserwowane liczne przykłady koncentracji uranu, uwarunkowane procesami redukcji, wskazują na wielkie znaczenie tych procesów. I tak np. nie ulegająca wątpliwości rolę procesów redukcji w tworzeniu licznych koncentracji przedstawiają karnotyty, tujamunity, uranonośne łupki bitumiczne i inne utwory wzbogacone w substancję organiczną. Wystarczająco aktywne warunki redukcji istnieją w strefach anaerobowego rozkładu organicznych pozostałości, np. przydenne procesy gnicia w lagunach, zalewach itd. Mało skarbonizowane substancje organiczne przy współdziałaniu  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{NH}_3$  produktów rozkładu białka w środowisku zbliżonym do alkalicznego mają silne zdolności redukcyjne. Udział  $\text{H}_2\text{S}$  potwierdza związek uranowego okruszczenia z syngenetycznymi siarczkami. Źródłem uranu w tym przypadku dla łupków uranonośnych mogła być woda morską, do której uran był doprowadzony z bliższych kwaśnych masywów magmowych (20, 25, 31).

**Procesy sorpcji.** W przypadku okruszczenia epigenetycznego głównym procesem jest sorpcja, co potwierdza się licznymi danymi doświadczalnymi (15, 21, 30). Mechanizm osadzania uranu jest złożony i przebiega w szerokich granicach powierzchniowych sił adsorpcyjnych, począwszy od adsorpcji elektrostatycznej poprzez wymianę jonową do chemisorpcji, kończąc wiązanie uranu redukcją do czterowartościowego. Między tymi granicznymi typami adsorpcji

istnieje nieprzerwane przejście oznaczające się ilością wiązania uranu i siłą wiązania.

Jak wiadomo, adsorpcja jest tym większa, im większa jest różnica w polarności faz graniczących ze sobą, np. węgiel i grafit silniej pochłaniają z wodnych roztworów niż z mało polarnych cieczy (np. węglowodorów), glinokrzemiany natomiast silniej pochłaniają z niewodnych roztworów, w pierwszej kolejności substancje polarne (zjawisko podobne do chromatografii). Dla związków o heteroatomach należy oczekiwać dużej selektywizacji. Zjawiska adsorpcyjne odgrywają dużą rolę przy wychwytywaniu związków uranowych z wód naturalnych i z ropy w toku ich migracji przez różne skały (27). Zjawiskami adsorpcji można wytłumaczyć brak uranu w ropach przefiltrowanych przez otaczające skały i częste spotkanie uranu związanego z asfaltami tworzącymi wtrącenia w skałach, przez które prawdopodobnie migrowała asfaltowa ropa uranonośna. Drugim czynnikiem zwiększającym efekt rozdzielu składników ropy przez adsorpcję jest zjawisko zaobserwowane po raz pierwszy przez prof. S. Pilata (24, 32), a mianowicie, że ropa pod ciśnieniem gazu ziemnego rozdziela się na dwie fazy płynne. W takim procesie adsorpcji, bitumiczne związki uranu mogą ulec lokalnej akumulacji, nawet jeżeli w pierwotnej ropie były w małej koncentracji; podobnie można wytłumaczyć obecność w asfaltach kompleksów porfiryńo-wanadowych. W tych warunkach rad mając inne własności chemiczne, nie związane więc takimi siłami jak uran, może przechodzić do fazy płynnej, tj. do ropy lub wody. Należy również mieć na uwadze zjawisko odwrotne, mianowicie zachodząca elucję, zwłaszcza naftenowymi składnikami ropy, przeciwdziałającą adsorpcji, w której wyniku nieco uranu w toku migracji wraca do ropy. Badania wykazały bardzo ważne zjawisko, że stosunkowo małe ilości środka adsorpcyjnego mogą związać bardzo dużo substancji bitumicznej. Zjawisko to często wykorzystywane jest w przemyśle do rafinacji olejów mineralnych.

Granicznym zjawiskiem adsorpcji jest chemisorpcja. W wyniku chemisorpcji powstają powierzchniowe związki chemiczne. Typowo heteropolarne związki tworzą się na powierzchni polarnych faz, np. na krzemianach i na substancjach humusowych. Przy tym tworzą się podobne do soli kompleksy powierzchniowe, które mają charakter elektrolitów i mogą wymieniać zaadsorbowany jon na jon tego samego znaku w roztworze (wymiana jonowa). W ten sposób tłumaczy się adsorpcję rozpuszczonych soli uranu na organicznych związkach węgla i torfów. Chemisorpcja zależy więc od chemicznej natury powierzchni i od adsorbowanej substancji, jest więc selektywniejsza niż adsorpcja elektrostatyczna. Siły chemiczne działają na mniejszej odległości, dlatego na początku zachodzi adsorpcja kohezyjna, a następnie chemisorpcja. Energia dla adsorpcji kohezyjnej jest zwykle mniejsza, wynosi 4000 kal/mol, dla chemisorpcji — 100 000 kal/mol (34).

Kopaliny palne różnią się pod względem zdolności wiązania uranu z rozpuszczonych soli. Tabela I pokazuje wyniki badania na licznych adsorbentach organicznych i dla porównania na nieorganicznych. Otrzymane dane wskazują, że kopaliny palne zwłaszcza torf, węgle, są znacznie lepszymi adsorbentami niż nawet węgiel drzewny i bentonit, co oznacza, że nie rozwinięta powierzchnia, lecz wiązania chemiczne są głównym czynnikiem adsorpcyjnym.

Badania siły wiązania uranu przez adsorbenty naturalne, tzw. „postaci sorpcyjnej uranu”, jest sprawą bardzo ważną do ustalenia postaci występowania uranu dla celów geologicznych i technologicznych. Duże zasługi położył w tym zakresie prof. W. W. Szczerbina, badając zdolność przechodzenia uranu z adsorbentów naturalnych do różnych roztworów nieorganicznych i organicznych (31). Badania wykazywały, że węgle zawierające uran w stanie zaadsorbowanym oddają nieraz uran nie tylko pod działaniem kwasów i ługów, ale nawet wody destylowanej.

Trudniej przechodzi uran do roztworu z łupków uranonośnych.

#### ROLA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ W KONCENTRACJI URANU

Poprzedni materiał wykazuje, że udział substancji organicznej w przemianach geochemicznych jest skrajnie różnorodny i zależy od geochemicznych warunków środowiska, które decydują, czy na danym odcinku substancja organiczna współdziała w uruchamianiu uranu w migracji lub koncentracji.

Strefa wietrzenia jest jednym z najbardziej dynamicznych środowisk przemian prowadzących do migracji i koncentracji uranu przy współdziałaniu substancji organicznej. Tylko na głębokości 100—200 m stopień utlenienia substancji organicznej przestaje się zmieniać, dając wydatek kwasów humusowych nie przewyższający 2—4% (34).

Dla ustalenia możliwych procesów prowadzących do koncentracji uranu wygodnie jest prześledzić geochemiczny cykl uranowy na tle przemian substancji organicznej na wykresie stopnia utlenienia, C—CO (ryc. 2).

1. Substancje organiczne w pierwotnym stanie (rośliny i organizmy zwierzęce) na wykresie położone na lewym skraju: przeważają procesy fizjologiczne, które mogą prowadzić do pewnych koncentracji biogeochemicznych.

2. Substancja organiczna o małym stopniu asocjacji (mało skarbonizowana), jak: torfy, kwasy humusowe, węgle brunatne; substancje dysponują rozwiniętą powierzchnią z grupami funkcyjnymi. Głównym kierunkiem jest koncentracja sorpcyjna w najszerszym zakresie, od kohezynnej do chemisorpcji przez wymianę jonową.

3. Przy przesuwaniu się substancji organicznej wzdłuż linii utlenienia rola substancji jest dwójaka, odpowiednio do zachodzących reakcji utlenienia i redukcji. W strefie wietrzenia tworzą się wtórne rozpuszczalne kwasy huminowe z grupami funkcyjnymi. Mogą je wody powierzchniowe odprowadzać ze złoża wraz z uranem. Substancje organiczne w zbiornikach wodnych, w których osadzają się skały, utleniają się, zużywając na ten proces tlen rozpuszczony w wodzie. W wyniku tego tworzy się środowisko redukcyjne konieczne do osadzenia uranu. Redukcyjna rola węgla jest olbrzymia; uproszczony rachunek wykazuje, że do zredukowania 1 g  $UO_2$  do  $UO_3$  potrzeba 0,021 g czystego węgla.

4. Przemiana substancji organicznej wzdłuż linii asocjacji molekularnej (procesy diagenety i metamorfizmu) prowadzi do dalszej koncentracji związanego uranu na drodze chemicznej i fizycznej i wskutek redukcji — do zmniejszenia rozpuszczalności.

5. Substancja organiczna wysokokarbonizowana: charakter środowiska, tj. brak grup funkcyjnych, zgęszczona struktura, brak powierzchni rozwiniętej, wykluczają wiązanie większych ilości uranu. Jeżeli jest obecny uran, to prawdopodobnie pochodzi z okresów wcześniejszych (skoncentrowany w toku procesów opisanych w p. 2—4), kiedy podczas asocjacji substancji organicznej połączonej z redukcją U—VI do U—IV uran ze stanu wysokiej dyspersji utworzył skupienia w postaci wtrąceń smółki uranowej w obrębie substancji organicznej (w antraksolitych, kerytach, węglach kamiennych).

Na podstawie przedstawionego materiału widać wyraźnie czynny udział substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym z głównym kierunkiem koncentrującym (linie pogrubione na rys. 2), opartym na własnościach substancji organicznej, sorpcyjnych i redukcyjnych. Wszelkierne więc badania substancji organicznej umożliwić może rozwiązanie szeregu zagadnień przy badaniu genezy, warunków koncentracji i przy pracach poszukiwawczych, których nie można rozwiązać innymi metodami. Badanie rozpowszechnienia i charakterystyki substancji organicznej w skałach pozwala wydzielić poziomy zróżnicowane intensywnością nagromadzenia osadów, warunkami geochemicznymi i biologicznymi.

Brak dokładnej metody oznaczania  $UO_2$  obok  $UO_3$  w obecności substancji organicznej  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  i siarczków stwarza dodatkową trudność przy ustalaniu postaci występowania uranu w związku z substancją organiczną.

Metoda badania charakterystyki substancji organicznej i związku jej z uranem zostanie podana w osobnym artykule (14).

#### LITERATURA

1. „Die Atomwirtschaft” t. 3, Nr 2, 1958 — Rundschau der Atomwirtschaft, Rohstoffen, Pakistan, Uran — und Thoriumvorkommen.
2. Breger I. A., Deul M., Meyrowitz R. — Geochemistry and mineralogy of a uraniferous subbituminous coal. „Econ. Geology” 1955, v. 51, nr 6.
3. Breger I. A., Deul M., Rubinstein S. — Geochemistry and mineralogy of a uraniferous lignite. „Econ. Geology”, 1955, v. 50, nr 2.
4. Brown I. H., Keller W. D. — Uranium in the clay of a black radioactive shale. „Science”. New York 1952, v. 116, nr 3023.
5. Davidson C. F., Bowie S. H. U. — On thucholite and related hydrocarbon-uraninite complexes, with a note on the origin of the Witwatersrand gold ores. „Bull. Geol. Sur. of Great Britain” 1951, nr 3.
6. Davidson C. F., Ponsford D. R. A. — On the occurrence of uranium in coals. „S. Afric. Min. J.” 1954, nr 65.
7. Denson N. M., Bachman G. O., Zeller H. D. — Trace elements. „U. S. Geol. Survey Bull.” 1950.
8. Ellsworth H. V. — Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from vicinity of Parry Sound. Out. „Amer. Miner.” 1938, nr 13.
9. Fischer R. P., Hilpert W. S. — Geology of the uranium mineral belt. „U. S. Geol. Survey Bull.” 1952, nr 988-A.
10. Fredericson A. F. — Some mechanisms for the fixation of uranium in certain sediments. „Science” New York 1948, v. 108, nr 2799.
11. Hail W. J. — Uranium in asphaltbearing rocks. Trudy Międzynarodowej Konferencji. P/288. 1955.
12. Hamilton E. — Distribution of radioactivity in rocks and minerals, and the effect of weathering on determinations of uranium. „Nature” 1958, v. 181, nr 4610.
13. Hess F. L. — Uranium-bearing asphaltite sediments at Utah. „Ind. and Min. Journ.” 1927, v. 115, nr 7.
14. Jęczalik A. — Charakterystyka substancji organicznej i związek jej z uranem w utworach skalnych. „Przeg. Geol.” 1959 (w druku).
15. Manskaja S. M., Drozdowa T. W., Emieljanowa M. P. — Związki uranu guminowymi kislótami i melanoidinami. „Gieochimija” 1956, nr 4.
16. Masursky H. — Trace elements in coal in the Red Desert, Wyoming. Trudy Międzynarodowej konferencji. P/51. 1955.
17. Mason B. — Principles of geochemistry. New York 1952.
18. Mc Kelvey V. E., Nelson I. M. — Characteristics of marine uranium-bearing sedimentary rocks. „Econ. Geology” 1950, v. 45, nr 1.
19. Miholic S. — Genesis of the Witwatersrand gold-uranium deposits. „Econ. Geology” 1954, v. 49, nr 5.
20. Mielkow W. G., Puchalskij Ł. Cz. — Polski miastorożdziennik uranu. Moskwa 1957.
21. Moore S. — Extraction of uranium from aqueous solutions by coal and some materials. „Econ. Geology” 1954, v. 49, nr 6.
22. Niekrasowa Z. A. — K woprosu o gieniezistie uranowego orudiennija w uglach. „Woprosy geologii uranu”. Moskwa 1957.
23. Oden S. — Die Huminsäuren. Leipzig 1922.

24. Pilat S. — Technologia nafty i gazu ziemnego. Lwów 1938.
25. Radiometryczeskije metody poiskow i razwiedki uranowych rud. Moskwa 1957.
26. Rankama K., Sahama Th. G. — Geochemistry. Chicago 1950.
27. Saukow A. A. — Geochemia. Warszawa 1953.
28. Sobolewa M. W., Pudowkina I. A. — Minierały urana. Moskwa 1957.
29. Strom K. M. — A concentration of uranium in black muds. „Nature” v. 162, nr 4128.
30. Szalay S. — The enrichment of uranium in some brown coals in Hungary. „Acta Geol. Acad. Sci. Hung.” 1954, t. II. z. 3—4.
31. Tokariew A. N., Szczerbakow A. W. — Radiogidrogeologija. Moskwa 1956.
32. Treibs A. — Entstehung des Erdöls. „Erdöl und Kohle” 1948, H. 5—6.
33. Uspienskij W. A. — Ob organiczeskom wieszczestwie diktionemowego slanca. „Chim. Twierd. Top.” 1938.
34. Wiesielowski W. S. — Chemiczeskaja priroda gorjuczich iskopajemnych. Moskwa 1955.
35. Zeschke G. — Umschau der Urangehalt von Kohlen und bituminösen marinen Schifern. „Glückauf” 1956, H. 37/38.