

CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ I ZWIĄZEK JEJ Z URANEM W UTWORACH SKALNYCH

1. Badanie substancji organicznej do celów geologicznych

Substancja organiczna nagromadzona w warunkach geologicznych tworzy kopalinę palną i badanie jej do celów służby geologicznej zupełnie różni się od badania wydobytego paliwa, jako surowca przemysłowego, dla którego badania opracowano i podano większość dotychczasowych metod w odpowiednich podręcznikach. W badaniu złóż na pierwszym miejscu występuje charakterystyka chemiczna natury substancji organicznej, zagadnienie jej genezy i klasyfikacji. Szczegółowego znaczenia nabierają badania takich cech, dla których nie ma ustalonych metod analizy.

2. Ogólna charakterystyka substancji organicznej.

Organiczna substancja materiału wyjściowego podlega głębokim przemianom, lecz niektóre grupy atomowe zachowują się i po ich obecności niekiedy udaje się określić naturę wyjściowego materiału. Każdy proces przemiany substancji organicznej nakłada na nią swoiste cechy i jeśli wiadomy jest związek między warunkami przemian substancji a jej własnościami, to można odtworzyć historię złoża. Istniejąca klasyfikacja kopalin palnych jest dobrze opracowana dla węgla kamiennych i ropy, dla węgla brunatnych ledwo zaznaczona, a dla sapropelitów, liptobolitów i stałych bituminów w ogóle nie ma klasyfikacji.

3. Klasyfikacja kopalin palnych według W. S. Wleściowskiego.

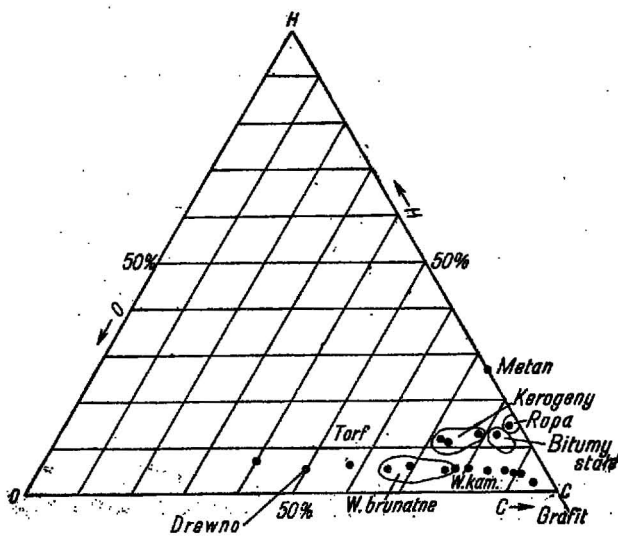
Chemiczne przemiany, jakim podlega substancja organiczna można sprowadzić do 2 grup reakcji: 1) reakcja utleniająco-redukcyjna i 2) asocjacja-dysocjacja. Te reakcje są punktem wyjścia hipotezy roboczej do klasyfikacji kopalin palnych z punktu widzenia chemiczno-genetycznego. Chemiczna asocjacja polega na powiększeniu drobin i zagęszczeniu ich struktury, dysocjacja jest procesem odwrotnym. Utlenienie substancji organicznej polega na przyłączeniu tlenu lub oddaniu wodoru. Redukcja jest procesem odwrotnym. W przyrodzie reakcje te prawie nigdy nie zachodzą oddzielnie, w czystej postaci, lecz wiążą się nawzajem w różnych połączeniach. Słabe utlenienie pozostałości organizmów połączone jest z asocjacją, ponieważ tworzące się przy tym związki nienasycone wstępują w reakcje asocjacji.

W rezultacie różnorodne związki organiczne przemieniają się w substancje humusowe (humifikacja). Powolne utlenienie bitumicznych i zmetamorfizowanych kopalin palnych (np. węgla kamiennych) łączy się z dysocjacją ich substancji. Zachodzi przy tym naruszenie ich molekularnej struktury. Najbardziej charakterystycznym przejawem tego procesu jest tworzenie się w kopalinie kwasów humusowych i wzroście jej aktywności chemicznej, np. palności. Ten proces można nazwać powtórna humifikacją. Energiczna redukcja pozostałości organicznych łączy się z dysocjacją, przede wszystkim pękają więzy heteroatomowe z wydzieleniem się wody, amoniaku i siarkowodoru. Prowadzi to do bitumizacji substancji organicznej. Zależnie od zasięgu przebiegu proces ten prowadzi do większej lub mniejszej przemiany pozostałości substancji organicznej w bitumiczną. Redukcja substancji bogatej w tlen połączona jest z asocjacją i prowadzi do tworzenia karboidów, a dalej do grafitu. Ten proces nazywa się karbonizacją (uwęgleniem). Bardziej złożonym jest proces uwęglania kopalin bitumicznych. Proces utlenienia polega tu głównie na oddaniu wodoru i zagęszczeniu struktury molekularnej. Przy tym bituminy przechodzą w keryty i w końcu w antraksolity.

Bardziej złożone procesy połączenia elementarnych procesów i ich kolejność warunkują takie procesy, jak: metamorfizm, wletrzenie, gnicie i próchnienie pozostałości organicznych, przemiany węgla brunatnych przy diagenecie i inne. W geologicznej literaturze terminy te stosowane są do jakościowej charakterystyki przemian substancji organicznej. Z punktu widzenia chemiczno-genetycznego czyniona jest próba dania im ilościowego fizycznego sensu.

3.1. Parametry dla charakterystyki substancji organicznej.

Zgodnie z podaną wyżej hipotezą, każda kopalina palna powinna posiadać pewien stopień utlenienia i molekularnej asocjacji. Te stopnie można użyć w charakterze parametrów dla charakterystyki substancji, które z kolei stanowią podstawowe cechy do klasyfikacji. Stopień utlenienia i redukcji oznacza się z zawartości tlenu i wodoru, a stopień molekularnej asocjacji z zawartości węgla. Oznaczenie tych składników wykonuje się za pomocą analizy elementarnej, której metoda jest ogólnie stosowana i dobrze opracowana.



Ryc. 1. Trójkąt składu elementarnego kopalń palnych, C—H—O.

Zaletą analizy elementarnej jest to, że otrzymane dane mają prosty sens chemiczny, jednak zdolność rozdzielcza analizy elementarnej jest nieduża. Tłumaczy się to tym, że skład elementarny kopalń palnych zmienia się w niewielkich przedziałach, a zwłaszcza zawartość wodoru. Wykres sporządzony w postaci trójkąta C-H-O podaje wszystkie możliwości zmian składu od 0 do 100% (ryc. 1). Wszystkie kopaliny rozłożone są na niewielkim obszarze trójkąta.

3.2. Stopień utlenienia substancji organicznej.

Miarą stopnia utlenienia jest zawartość tlenu i wodoru. Aby wyrazić tę własność jedną liczbą, zawartość tych pierwiastków w substancji organicznej wyraża się w ich równoważnikach i odnosi się do równoważnika węglowego. Ponieważ często oprócz tlenu i wodoru jest jeszcze azot i siarka, więc uproszczona postać współczynnika utlenienia jest następująca:

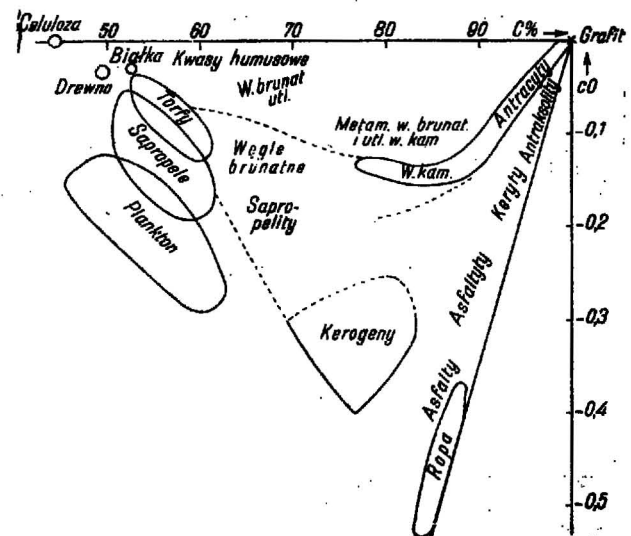
$$cO = \frac{1/8 (O + N + S) - H}{1/3 C}$$

Pełne utlenienie węgla przedstawia CO_2 i dla niego współczynnik utlenienia wynosi +1, dla wolnego węgla 0, a pełną redukcję wyraża związek CH_4 ze współczynnikiem -1. Dane stopnia utlenienia można wykorzystać do sporządzenia wykresu ważniejszych grup kopalń palnych.

W odróżnieniu od trójkąta C-H-O wykres ten jest bardziej rozdzielczy, gdyż poszczególne grupy zostały rozrzucone po całym polu wykresu:

- 1) główne części składowe organizmów żywych, jak: węglowodany, białka, drewno, leżą na przedłużeniu pasma torfów;
- 2) tłuszcze położone są w samym końcu pasma sapropeli;
- 3) plankton zajmuje duży obszar na lewo od sapropeli;
- 4) kwasy humusowe tworzą pas powyżej torfów i węgla brunatnych;
- 5) ropy normalne mają niewielki obszar, ich stosunek do węglowodorów naftenowych ($C = 85,7\%$ i $cO = -0,5$) wskazuje na genetyczny związek między nimi;
- 6) asfalty i asfaltyty są powyżej rop. Ich współczynniki utlenienia częściowo przykrywają obszar kerogenów. Asfalty są produktami wietrzenia rop, przy metamorfizmie przechodzą one w keryty i antraksolity.

Naniesienie na wykres C — cO (ryc. 2) genetycznych szeregów kopalń palnych pozwala oznaczyć ogólne prawa przemian substancji organicznej w skorupie ziemskiej. Na wykresie można przeprowadzić dwa systemy linii, wzdłuż których odbywa się przesuwanie substancji organicznej w wyniku molekularnej asocjacji i utlenienia. Linie molekularnej asocjacji tworzą wachlarz z wierzchołkiem w punkcie grafitu. Wzdłuż tych linii substancja organiczna przemieszcza się przy diagenезie i metamorfizmie, a także wskutek rozkładu przy ogrzewaniu. Linie utlenienia przecinają ten wachlarz. Ten system prawie równoległych linii przecina wykres skośnie.



Ryc. 2. Wykres stopnia utlenienia ważniejszych grup kopalń palnych, C — cO.

Przy jednoczesnym przebiegu asocjacji i utlenienia (lub procesach przeciwnych) zachodzi dodawanie wektorowe dwóch kierunków, które określa przesuwanie się substancji po polu wykresu. W taki sposób przedstawia się złożone procesy wietrzenia, humifikacji, gnicia i inne.

3.3. Sucha destylacja

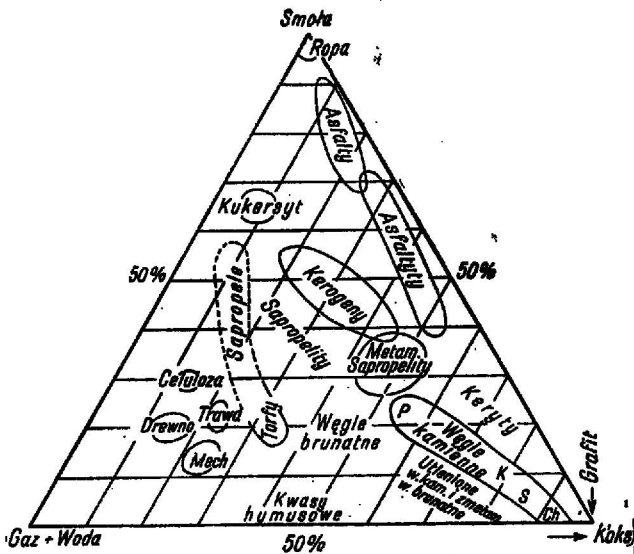
Jeszcze większą zdolnością rozdzielczą na poszczególne grupy kopalń palnych posiada analiza oparta na suchej destylacji, za pomocą której oznacza się wydajność koksu, smoły, gazu i wody. Wydajność koksu jest miarą asocjacji, wydajność smoły — redukcji, a suma wydajności gazu i wody jest miarą utlenienia. Wyniki można przedstawić graficznie za pomocą trójkąta o współrzędnych: smoła, koks, gaz + woda (ryc. 3).

Poszczególne grupy zostały rozrzucone niemal po całym polu trójkąta i charakteryzują się zajmowanym polem, które można zastosować do klasyfikacji substancji organicznej. Pierwszy raz taki wykres przedstawił P. S. Lebediew w r. 1946. Zdolność rozdzielcza suchej destylacji została usprawniona przez zastosowanie metody w modyfikacji W. S. Wiesiełowskiego (1947), specjalnie przystosowanej do celów służby geologicznej. Zasada metody polega na przeprowadzeniu suchej destylacji w rurce szklanej z odważką 0,1—0,2 g w czasie 1—4 minut, w temperaturze około 750°C. Wydatek smoły jest większy niż z retorty Fischera, wskutek czego wyniki są bardziej charakterystyczne. Poszczególne grupy kopalń palnych są w następujący sposób usytuowane w trójkącie wydajności suchej destylacji.

- 1) Resztki organizmów w stadium nagromadzenia, jak np. torfy, zajmują wyciągnięte pole na prawo od roślin. Wyżej przechodzą w pole zajmowane przez sapropel-torfy i sapropel. Wierzchołek zajmują

tiuszczowe-sapropely. Ten pas prawdopodobnie jest nieprzerwany, lecz dane są niepełne.

2) Węgla brunatne zajmują duże pole na prawo oraz poniżej od torfów i sapropeli-torfów. Są niejednorodny, a różnorodność nie tworzy jednego szeregu. Można wydzielić następujące grupy: a) węgle brunatne pierwotne tworzące się bezpośrednio z torfów i sapropeli-torfów, a uległe metamorfizacji i utle-



Ryc. 3. Rozkład kopaln w trójkącie wydajności suchej destylacji.

nieniu. Zajmują one górną część pola węgli brunatnych; b) utlenione węgle brunatne zajmują obszar poniżej węgli brunatnych pierwotnych; c) metamorficzne węgle brunatne, ich pole znajduje się na prawo od utlenionych węgli brunatnych. Oprócz tego na pole węgli brunatnych wchodzi: utlenione węgle kamienne, sapropelity, a nawet bituminy. Odróżnić je na podstawie jednej próbki jest niemożliwością. Dopiero badanie serii próbek większego obszaru daje możliwość określenia przynależności do tej lub innej grupy.

3) Sapropelity ogólnie mieszczą się powyżej węgli brunatnych, lecz przykrywają ich pole. Górną i prawą część pola sapropelitów zajmują kopaliny kerogenowe: kukersyt i współczesne boghedy.

4) Bituminy tworzą szeroki pas na dole trójkąta. Wierzchołek trójkąta zajmują ropa, niżej asfalt. Poniżej pas ten przytyka do pasa węgli kamiennych, jest to obszar kerolity, tj. węgli pochodzenia bitumicznego, poprzez antraksolity kończy się na granicy.

4. Schemat badania charakterystyki substancji organicznej i związku jej z uranem

We współczesnej literaturze przytaczane są liczne przykłady współdziałania w koncentracji uranu substancji organicznej, zawartej w węglach, łupkach, a zwłaszcza występującej w postaci wtrąceń w skałach osadowych. Bardziej szczegółowo rozpatrywanie roli substancji organicznej w koncentracji uranu zostało omówione w artykule pt.: „Rola substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym” („Przeł. Geol.” 1959, nr 5). Stwierdzone dotychczas fakty nie pozwalają ustalić ogólnej, ilościowej zależności między akumulacją substancji organicznej i związanego z nią uranu, chociaż w wielu przypadkach takie zjawisko obserwuje się, dominuje jednak nierównomierność rozdziału uranu wśród masy substancji organicznej.

Przytoczone powyżej rozumowanie miało na celu zilustrować jak badania chemiczne substancji organicznej, związanej z uranem w warunkach geologicz-

nych, pozwalają głęboko wnikać w genezę i historię złoża.

Jak już podano na wstępie, nie ma ustalonych metod badania tak złożonej mieszaniny, niepoznanych dobrze związków, wchodzących w skład substancji organicznej, jak również dopiero w początkowym stadium opracowania są metody ustalania form występowania uranu w substancji organicznej. Dlatego każdorazowo, zależnie od próbki, chemik musi sobie modyfikować i wypróbować sposoby badania. Tu zostanie podany ogólny schemat badania i przykład wykonania badania nieznannej próbki, pochodzenia naturalnego, jak również przeprowadzona zostanie dyskusja wyników.

4.1. Schemat badania.

Wielkość próbki do badania zależy od zawartości w niej substancji organicznej, lecz nie powinna być mniejsza niż 100 g.

1. Z dostarczonej próbki oddziela się część do wykonania szlif i do badań mikroradiograficznych, resztę rozdrabnia się do przejścia przez sito 0,20 mm.

2. Oznacza się radiometrycznie zawartość uranu, radu, toru, współczynnik emanacji i współczynnik równowagi promieniotwórczej.

3. Sprawdza się rozpuszczalność części organicznych w rozpuszczalnikach organicznych (chloroform, benzen + alkoholu, czterochlorku węgla itp.). Jeżeli stwierdzi się obecność części rozpuszczalnych, to przeprowadza się ekstrakcję w aparacie Soxhleta. Wydzieloną substancję organiczną identyfikuje się oddzielnymi metodami analizy, stosowanymi w chemii organicznej. W przypadku małej ilości, stosuje się metodę chromatograficzną.

4. Pozostałość po ekstrakcji rozdziela się na frakcje za pomocą ciężkich cieczy, zwykle stosuje się bromoform i mieszaninę bromoform + chloroform, czterochlorek węgla, bromoform + spirytus. Rozdział rozpoczyna się od cieczy o ciężarze właściwym 2,4, następnie 2,0 i 2,9. Zwykle rozdziela się następujące frakcje: < 1,2; 1,2; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,9 i > 2,9.

5. Otrzymane frakcje waży się i oblicza wydajności.

6. W każdej frakcji oznacza się radiometrycznie lub chemicznie zawartość uranu.

7. Wszystkie frakcje przegląda się pod binokulem.

8. W lekkich frakcjach o przewadze części organicznych oznacza się zawartość następujących składników: C, H, S, N, CO₂, wilgoć, popiół, różne postaci siarki.

9. Frakcje lekkie poddaje się suchej destylacji i oznacza wydajność gazu, wody pirogenicznej, smoły i koks.

10. Z frakcji ciężkich, o dużej zawartości części nieorganicznych, wydziela się substancję organiczną przez traktowanie 10% HCl, następnie 20% HF. Oznacza się orientacyjnie zawartość węglanów i krzemianów.

11. Wydzieloną substancję organiczną poddaje się analizie elementarnej i suchej destylacji, podobnie jak w pkt 8 i 9.

12. Na podstawie otrzymanych danych z elementarnej analizy, suchej destylacji i dodatkowych badań chemicznych identyfikuje się charakter substancji organicznej, posługując się trójkątem Lebediewa i wykresem stopnia utlenienia.

13. Ustala się zależność między zawartością substancji organicznej i zawartością uranu w poszczególnych frakcjach i przedstawia zależność na wykresie.

14. Jako badania uzupełniające przeprowadza się: badanie mikroradiograficzne, rentgenograficzne i analizę spektrograficzną popiołu. Badania te wykonuje się tylko na frakcjach charakterystycznych w celu stwierdzenia obecności wolnych tlenków uranu i ewentualnie charakteru substancji organicznej.

15. Przeprowadza się badanie występowania innych form uranu w organicznej substancji (huminy, formy sorpcyjna i inne) metodą ługowania, rozpuszczania, elektrodializy.

WYNIKI ANALIZY

Tabela I

Nr próbki	Frakcja c. wł.	Zawartość U w % według			Gama U %	Wy-dajność frak. w %	Wydajność w % po traktowaniu		Popiół A w %	Węgiel C w %	Wodór H w %	Subst. organ. (Org.) w %	Gaz	H ₂ O	Smola	Koks	Charakter koksu	Zaw. węgla	Zawartość		Wydajność we frakcji od ogólnej ilości		C org. %	U° %	
		Przeliczone na s. org.					HCl	HF					U mg	Org. mg	U %	Org. %									
		%																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Substancja wyjściowa		0,91	1,13	1,39	65,5																				
1	1,6	3,81	3,53	3,19	120,0	5,7			11,0	73,0	4,40	89,0	12,0	6,9	2,5	78,6	Nie spieka się								
2	1,6—1,8	6,15	7,43	8,99	68,5	2,5			25,0	58,2	3,40	75,0	9,0	8,2	1,0	81,3		73,0	18,2	416,0	16,8	37,7	82,1	4,4	
3	1,8 2,0	5,83	6,32	6,92	84,3	1,5			44,9	40,2	2,48	55,1						58,2	22,5	145,0	20,8	13,1	77,6	15,5	
4	2,0—2,4	3,71	4,17	4,74	78,3	2,4	80,0	26,7	9,7	66,4	3,74	90,3						40,2	10,4	60,4	9,6	5,5	72,9	17,2	
5	2,4—2,6	1,52	1,75	2,03	75,0	3,9	88,0	12,0	7,4	67,0	3,60	92,6						17,7	11,4	42,5	10,5	3,8	73,6	26,8	
6	2,6—2,9	0,40	0,41	0,42	95,0	73,1	88,0	1,4	26,7	39,3	2,40	*	15,3	6,0	2,2	76,4		8,1	7,9	31,6	7,3	2,9	72,5	25,1	
7	2,9	0,57	0,61	0,66	86,3	10,9	18,6	5,7	54,1	8,8	0,7	*	*	*	*	*		5,5	30,7	402,0	28,4	36,5	*	7,7	
Suma:																		0,5	7,2	5,5	6,6	0,5	*	132,0	
																			108,3	1103,0					

* Te dane wymagają uwzględnienia zawartości siarki pirytowej.

Obraz fluorescencyjny najbliższy był do obrazu słabów kwasów naitenowych, otrzymanych z chlorofor-nowego wyodrębnienia asfaltów. Pasek bibuły z substancją badaną przeciętym wzdłuż na dwie połowy, z jednej połowy wyciągniętym pasem i spalonym na perle z fiolanki sodowego w oczku drutu platynowego, w celu zbadania obecności uranu. Perla w świetle ultrafioletowym nie wykazała obecności uranu, co

Ekstrakt, po oddestylowaniu chloroformu do objętości około 15 ml, poddajemy badaniu metodą chromatograficzną. W tym celu do pozostałości ekstraktu w zlewce na 50 ml wstawiamy jeden koniec paska bibuły o wymiarach 7 × 110 mm i pozostawiamy do całkowitego odparowania, na wolnym powietrzu, do następnego dnia. W połowie długości paska pozostał poprzeczny jasnobrunatny pas, około 10 mm szeroki. Zapach pozostałości na pasku i w zlewce przypominał zapach kwasów naitenowych. Pasek z naniesioną substancją organiczną porównywalną pod lampą kwarcową z paskami wzorcowymi substancji znanych, przygotowanymi w podobnych warunkach.

Badanie rozpuszczalności części organicznych w chloroformie. Nieco sproszkowanej próbki załalem w probówce 5 ml chloroformu i ogrzałem. Po przesączeniu roztwór chloroformowy był bezbarwny, lecz pod lampą kwarcową słabo fioletowożółty, co wskazywało, że nieco substancji organicznej rozpuszcza się w chloroformie. Wobec tego całą próbkę skały w ilości 84,7 g poddałem ekstrakcji chloroformowej w aparacie Soxhleta, aby usunąć części rozpuszczalne, które przeszkadzałyby następnie przy rozdzielaniu mieszaną bromoform—chloroform. Oprócz tego należało zbadać, czy ekstrakt chloroformowy nie zawiera organicznych związków uranu.

5. Badanie skały.

W wygląd próbki: próbka przedstawiała zlepienie koloru szarego i wykazywała znaczną promieniotwórczość. Pod binokulem można było odróżnić oboczki żwiru zementowane kalcylem z domieszką piły i substancją organiczną. Prostopadłe do kierunku odbiło kamralek w celu wykomania powierzciami poleowanej do badania autoradiograficznego. Pozostałe resztkę próbki sproszkowano na ziarno przechodzące przez sito 0,25 mm.

Sposoby obliczenia:

Rubryka 13: Substancja org. % = 100 - (W + A + 0,625 S + CO₂ + H₂O hydr.)
W obliczeniu uwzględniono tylko „A”

Rubryka 19: Zaw. węgla % = %C · wydajność subst. org. po traktowaniu HF, podzielone przez 100.

Rubryka 20: Zaw. U mg = %U · wydajność frakcji.

Rubryka 21: Zaw. Org. mg = % Zaw. węgla (rb. 19) · % wydajność frakcji.

Rubryka 22: % U = $\frac{U \text{ mg} \cdot 100}{108,3}$

Rubryka 23: % Org. = $\frac{\text{Org.} \cdot \text{mg} \cdot 100}{1103,0}$

Rubryka 24: % C org. = $\frac{\% C \cdot 100}{\% (\text{Org.})}$

Rubryka 25: % U_c = $\frac{\% U \cdot 100}{\% \text{ Zaw. węgla (rb. 19)}}$

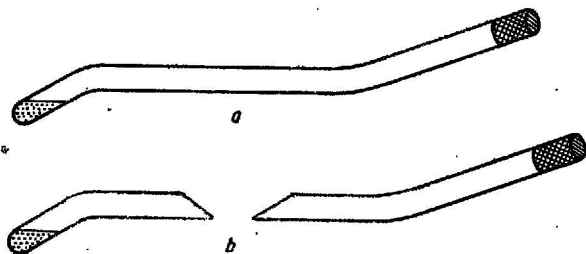
Z danych zawartych w rubrykach 7,22 i 23 sporządzony został wykres w zależności od ciężaru właściwego odpowiednich frakcji (wyk. 6).

wskazywało, że substancja organiczna rozpuszczona w chloroformie nie zawierała uranu.

Badanie radiometryczne: próbkę po wysuszeniu od chloroformu poddałem pomiarom radiometrycznym w celu oznaczenia zawartości uranu i współczynnika równowagi promieniotwórczej. Pomiar promieniotwórczości beta wykonałem za pomocą cylindrycznego licznika G-M, wbudowanego poziomo w domku obrotowym, metodą warstwy nasyczonej. Zarówno próbkę, jak i wzorzec umieszczałem pod licznikiem w naczynkach aluminiowych o wymiarach $12 \times 3 \times 1$ cm. Kolejność pomiaru była następująca: tło-próbka-tło-wzorzec-tło. Zawartość uranu obliczyłem według wzoru:

$$\% U = Q \text{ wz. } I_p / I_{\text{wz.}}$$

gdzie: $Q \text{ wz.}$ oznacza zawartość procentową uranu we wzorcu, I_p — ilość impulsów na minutę pochodząca od próbki, $I_{\text{wz.}}$ — ilość impulsów od wzorca.



Ryc. 4. Rurka szklana do suchej destylacji.

Następnie wykonałem pomiar promieniotwórczości gamma próbki za pomocą licznika scyntylacyjnego z kryształem NaJ (Tl). Podobnie wykonałem pomiar ze wzorcem i obliczyłem zawartość uranu. Otrzymane wyniki (tab. I, rub. 3, 4) wykazują, że w próbce brak jest równowagi promieniotwórczej. Próbka zawiera więcej uranu niż radu w stanie równowagi. Zawartość uranu obliczona ze wzoru, stosowanego dla próbek promieniotwórczo niezrównoważonych, a mianowicie $\%U = 2,22 \beta - 1,22\gamma$, wynosi $1,39\%$; β — oznacza zawartość uranu na podstawie aktywności beta, γ — oznacza zawartość uranu na podstawie aktywności gamma. Do obliczenia rzeczywistej zawartości uranu należało uwzględnić współczynnik emanacji, którego oznaczenia nie wykonałem z braku czasu.

Rozdział próbki na poszczególne frakcje za pomocą ciężkich cieczy. Próbkę w ilości około 84 g rozdzieliłem na 7 frakcji jak w tabeli II, stosując odpowiednie mieszaniny bromoformu i chloroformu, próbówki objętości 20 ml i wirówkę elektryczną. Po odsączeniu i przemyciu od bromoformu frakcje były suszone w 110°C , następnie ważone w celu obliczenia wydajności (tab. II).

Oznaczenia uranu w poszczególnych frakcjach wykonałem metodą radiometryczną, podobnie jak w próbce ogólnej. Wyniki pomiarów podane są w tab. I, rub. 3, 4, 5, 7. Rozbieżności w oznaczeniach na podstawie aktywności gamma i beta wywołane są przeważnie małymi ilościami próbek proszkowych, stosowanych do pomiarów, co znacznie zwiększało błąd oznaczenia.

Przeгляд pod binokulem wykazał we frakcjach średnich i ciężkich, obok substancji organicznej, obecność kwarcytu, kalcytu i pirytu.

Elementarną analizę przeprowadziłem z frakcjami 1,6; 1,6—1,8; i 1,8—2,0. Spalałem metodą Liebiga w małym piecu elektrycznym, stosując odważki około 0,1 g. Produkty spalania H_2O i CO_2 były chwytały w naczynkach absorpcyjnych, wypełnionych odpowiednio CaCl_2 i askarytem. Pozostałość po spalaniu ważyłem w celu oznaczenia zawartości popiołu. W pozostałych frakcjach zawartość substancji organicznej była mała, a więc musiała być wydzielona metodą chemiczną — przez usunięcie węglanów, krzemionki i krzemianów. W tym celu odważoną część próbki traktowano na gorąco 10% HCl i po rozpuszczeniu węglanów odsączało, a po wysuszeniu ważono w celu orientacyjnego oznacze-

nia zawartości węglanów. Zważoną pozostałość traktowano kwasem fluorowodorowym i po odsączeniu, wysuszeniu, ważono. Zważona pozostałość składała się głównie z substancji organicznej, zanieczyszczonej pyłem i związkami uranu. Wydzieloną w ten sposób substancję organiczną poddałem analizie elementarnej i suchej destylacji.

Suchą destylację przeprowadziłem z próbkami trzech frakcji metodą W. S. Włesielowskiego. Próbki w ilości 0,2 g umieszczałem w rurkach szklanych, zatopionych na jednym końcu. Wymiary rurki: długość 160 mm, średnica 5-7 mm, grubość ścianki 0,5-1,0 mm. Kształt rurki przedstawia ryc. 4. Pomiar wykonałem w następujący sposób: koniec rurki z próbką ogrzewałem palnikiem gazowym około 3 minuty i kończyłem ogrzewanie, gdy szkło zaczynało mięknąć (ok. 700°C). Część rurki z koksem odłączałem w płomieniu palnika i zatapiałem, jak również odłączony koniec pozostałej części rurki, zawierającej smołę i wodę. Po ostudzeniu ważyłem obie części razem. Różnica ciężarów rurki przed ogrzewaniem jak i po ogrzewaniu dała wydajność gazu. Wodę od smoły oddzieliłem na wirówce i usunąłem za pomocą rurki kapilarnej, następnie zważyłem obie rurki. Ubytek dał wydajność wody pirogenicznej. Smołę z rurki usunąłem watą zwilżoną chloroformem i po wysuszeniu znowu zważyłem obie rurki. Ubytek dał wydajność smoły. Różnica ciężarów rurki z próbką przed destylacją i ostatnim ważeniem dała wydajność koksu. Wyniki obliczeń zawiera tabela I.

Analiza spektralna popiołu, otrzymanego po spalaniu substancji organicznej w analizie elementarnej, wykazała, oprócz powszechnie występujących pierwiastków, większe ilości uranu, molibdenu i wanađu (próbki 1, 2, 3).

Analiza rentgenostrukturalna wykonana metodą proszkową dała następujące wyniki:

Tabela II

Nr	c.wł.	Wyniki badania
1	>1,6	Uranowa smołka + bezpostaciowa substancja
2	1,6 —1,8	Uranowa smołka + bezpostaciowa substancja
4	2,0 —2,4	bezpostaciowa substancja + trochę pirytu

Badanie mikroradiograficzne wykonane na powierzchni polerowanej poprzecznego przekroju próbki wyjściowej. Czas napromieniowywania wynosił 240 godzin. Otrzymany obraz przedstawia ryc. 5. Na obrazie widać wyraźnie, że uran rozmieszczony jest tylko w substancji organicznej, inne składniki skały, nie zawierające części organicznych, są bezuranowe.

Tabela III

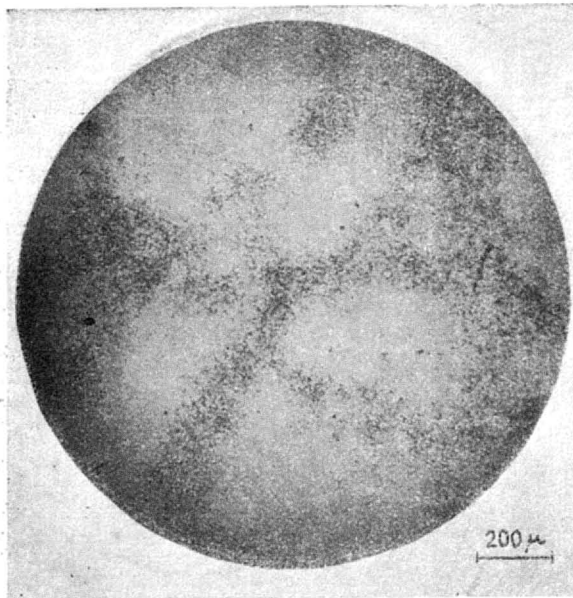
STOPIEŃ UTLENIEŃIA
(obliczony zgodnie ze wzorem podanym w p. 3. 2.)

Nr próbki	C %	H %	O+N+S %	cD
Przeliczone na subs. bezpopiołową				
1	82,0	4,9	13,1	-0,12
2	77,3	4,5	18,2	-0,08

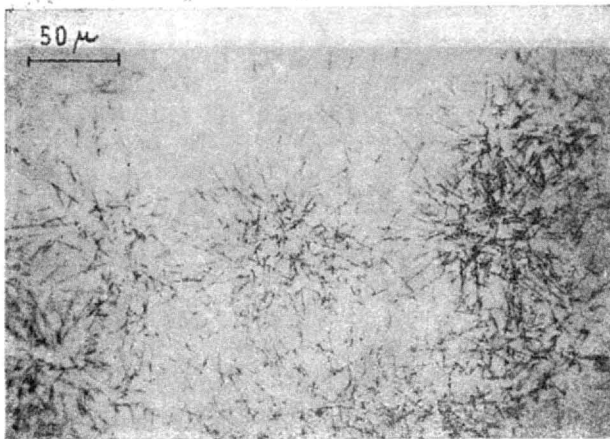
Wyniki badania i analizy chemicznej, chociaż nie pełne, mogą służyć do charakterystyki substancji organicznej i do ilościowego ustalenia stosunku między uranem a substancją organiczną. Wyniki analizy i dane otrzymane z przeliczenia przedstawiono w tabelach I i III oraz na ryc. 6.

Charakterystyka substancji organicznej.

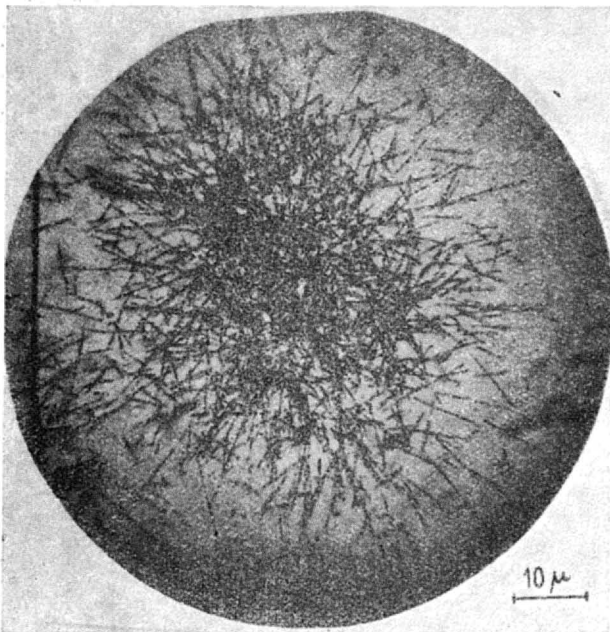
Wnioski co do charakterystyki substancji oparte są głównie na wynikach analizy elementarnej, su-



a



b

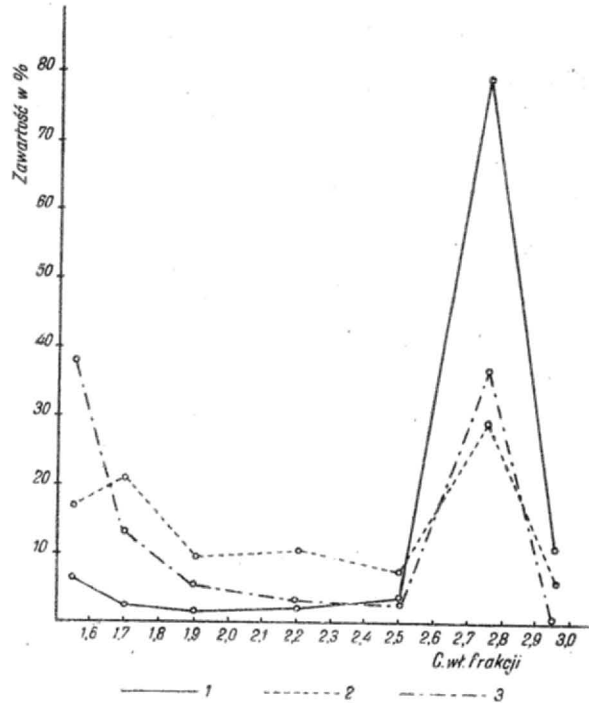


c

Ryc. 5. Obraz radiograficzny próbki skały.

a — uran znajduje się tylko w obrębie substancji organicznej, b — wolne tlenki uranu rozsiane są nierównomiernie w substancji organicznej, c — smółka uranowa w postaci drobnej koncentracji

chej destylacji, stopnia utlenienia i własności chemicznych. Z wykresu stopnia utlenienia (ryc. 2) wynika, że badana substancja organiczna leży w polu utlenionych węgli kamiennych. Dane analizy elementarnej i suchej destylacji przemawiają za tym, że substancję organiczną należy zaliczyć do węgla kamiennego bitumicznego, produktu wietrzenia i metamorfizacji składników ropy. Prawdopodobnie próbka wzięta była z niewielkiej głębokości, dlatego wykazuje częściowe utlenienie. Stopień utlenienia ($-0,08$ do $-0,12$), zawartość węgla i wydajność smoły wskazuje, że jest to człon szeregu idącego od kerytu lub antraksolitu. Obraz rentgenostrukturalny antraksolitu wykazałby już początkową strukturę grafitu, natomiast wynik badania według tab. II wykazał postać bezpostaciową, oznacza to, że należy substancję zaliczyć do kerytu. Wprawdzie koks kerytu powinien spiekać się, natomiast otrzymana przy suchej destylacji postać nie wykazuje tej właściwości, ponieważ węgiel jest częściowo utleniony.



Ryc. 6. Wykres zależności między wydajnością frakcji, substancji organicznej i uranu.

1 — wydajność frakcji, 2 — wydajność uranu, 3 — wydajność substancji organicznej

W celu dokładniejszego rozszyfrowania rodzaju substancji organicznej należałoby pobrać większą ilość próbek, co najmniej trzy, z różnych głębokości (raczej z większej głębokości o mniejszym stopniu utlenienia) (ryc. 2) co najmniej trzech punktów pozwoliłoby przeprowadzić przez nie krzywą i wyznaczyć charakter krzywej, przez co można by było przez przedłużenie jej dokładniej wyinterpolować pochodzenie i zaliczenie do właściwego szeregu genetycznego. W danym przypadku zaszeregowanie badanej substancji organicznej do kerytu na podstawie jednej próbki oparte jest raczej na niepełnych danych.

Charakter postaci uranu w substancji organicznej.

1. Dane w rubryce 25 (tab. I) podają jaka część uranu, zawartego w danej frakcji, związana jest z węglem, który reprezentuje tu substancję organiczną (zawartość węgla jest wprost proporcjonalna do zawartości substancji organicznej). Liczba 4,4% oznacza, że bardzo mało uranu związane jest z czystą substancją organiczną. Przeważa w niej sub-

WNIOSKI OGÓLNE

stancja organiczna nieuranonośna. Liczby 15,5^o/o; 17,2^o/o; 26,8^o/o; wahające się w szerokich granicach, wskazują, że uran związany jest z dwiema różnymi substancjami organicznymi. Gdyby była jedna substancja organiczna, to te cyfry byłyby podobne w granicach błędu. Ostatnia liczba 132^o/o, chociaż absurdalna, wskazuje, że obecne są również wolne tlenki uranu, co potwierdza również mikroradiografia. Wiadomo bowiem, że substancja organiczna w postaci czystego kwasu huminowego, w warunkach laboratoryjnych, wiąże najwyżej około 50^o/o uranu w stosunku do swego ciężaru (Szalay).

2. Ogólny przebieg krzywych (ryc. 6) wskazuje, że uran związany jest tylko z substancją organiczną. Poza obrębem substancji organicznej nie ma uranu. Skrzyżowanie na początku krzywych wskazuje, że są dwie postaci substancji organicznej, z których tylko jedna jest uranonośna. Prawdopodobnie przez dalszy rozdział na lżejsze frakcje otrzymano by się frakcję wolną od uranu oraz frakcję z uranem i wówczas na wykresie krzywe rozeszłyby się.

3. Główna masa uranu, tj. 28,4^o/o (rub. 22), zawarta jest we frakcji o c.wł. 2,6 — 2,9, mimo że procentowa zawartość uranu w tej frakcji jest najmniejsza, wynosi bowiem 0,42^o/o, lecz udział tej frakcji w próbie wyjściowej jest największy, wynosi 73,1^o/o. W tej frakcji znajduje się również główna masa substancji organicznej, uranonośnej, zawartość jej w stosunku do ogólnej masy organicznej wynosi 36,5^o/o. Wskazuje to na pewną prawidłowość i zależność ilościową między zawartością uranu i substancji organicznej.

4. Uran rozdzielony jest w substancji organicznej nierównomiernie. Ilustruje to wykres (ryc. 6), a potwierdza obraz radiograficzny.

5. Można przypuszczać, że uran znajduje się w postaci drobnych kongregacji tlenków, głównie uranu czterowartościowego. Potwierdzają to badania, przeprowadzone metodą ługowania próbek proszkowych za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego i 10^o/o kwasu solnego. Próby te nie stwierdziły obecności takich związków uranu jak huminianów lub formy sorpcyjnej, łatwo ługującej się.

Przeprowadzone badania wykazały istnienie związku między występowaniem substancji organicznej a koncentracją uranu w warunkach geologicznych; w badanej skale.

Uran występuje w postaci smółki uranowej, rozsianej nierównomiernie w obrębie substancji organicznej, którą stanowi substancja bitumiczna, skatbonizowana i częściowo ulfentona, genetycznie wywodząca się prawdopodobnie od kerytu. Obecność tej wysokouwęglonej substancji bitumicznej może świadczyć o styczności miejsca pobrania próbek z ropą i o udziale jej lub jej składników w koncentracji uranu. Mechanizm takiego procesu został nasświetlony w artykule — Rola substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym („Przeł. Geol.” 1959, nr 5). Dalsza koncentracja uranu w substancji organicznej mogła zachodzić w procesie asocjacji (uwęglania), w którego toku substancja uranowa skupiała się w drobno zdyspergowane kongregacje, ulegając jednocześnie redukcji do uranu czterowartościowego; obecność pirytu świadczy o warunkach redukcyjnych. Prawdopodobnie węgla utleniał się częściowo kosztem tlenu uranowego.

W celu dokładniejszego zbadania charakteru substancji organicznej, należy pobierać większą ilość próbek, z różnych głębokości jak również z miejsc poniżej strefy utlenienia.

LITERATURA

1. Szalay S. — Enrichment of uranium in some known coals in Hungary. Acta Geol. Acta Sci. Hung 1954, 2.
2. Wiesiełowski W.S. — Ispytanije goruczich iskopajemych. A.N. SSSR. Moskwa 1951.
3. Wiesiełowski W.S. — Chimičeskaja priroda goruczich iskopajemych A.N. SSSR. Moskwa 1955.