

URAN W FOSFORYTACH

Opracowanie nowoczesnych metod oznaczania uranu, a zwłaszcza metod radiometrycznych, pozwoliło na dość dokładne prześledzenie procesów geochemicznych, którym podlega ten pierwiastek w skorupie ziemskiej. Jednym z ciekawych zjawisk jest koncentracja uranu w fosforytach.

KONCENTRACJA URANU W FOSFORYTACH

Już w r. 1908 fizyk angielski Strutt (10) stwierdził, że fosforyty zawierają dość dużo helu i wyróżniają się stosunkowo wysoką promieniotwórczością. Od tego czasu nagromadziło się wiele oznaczeń zawartości uranu w fosforytach pochodzących z różnych złóż i różnych formacji geologicznych.

Według Kirscha (5) średnia zawartość radu w skałach osadowych wynosi $1,4 \times 10^{-12}$ g/g. Ilość ta odpowiada zawartości uranu równej 0,00042% U (przyjmując, że w warunkach równowagi promieniotwórczej stosunek Ra:U jest jak $1:3 \times 10^4$). Natomiast średnia zawartość uranu w fosforytach wynosi około 0,010% U¹. W pojedynczych przypadkach zawartość ta wzrasta nawet do 0,127% U (3), np. fosforyt z Florydy GSM 22 686. Średni współczynnik koncentracji uranu w fosforytach w stosunku do średniej zawartości tego pierwiastka w skałach osadowych wynosi 24.

Światowe zasoby fosforytów sięgające bilionów ton, są więc ogromnym źródłem uranu. Obecnie są prowadzone próby nad ekstrakcją tego pierwiastka z fosforytów. Jednak dotychczas nie wiadomo, czy proces ten jest opłacalny.

KONCENTRACJA URANU I SKŁAD FOSFORYTÓW

Najdokładniej poznana jest zależność między ilością uranu a ilościami minerałów fosforanowych i klastycznych. Grimaldi i Gutttag (4) stwierdzili, że po rozpuszczeniu próbki fosforytu w rozcieńczonym kwasie azotowym (rozpuszczeniu ulega faza fosforanowa) nierozpuszczalna pozostałość praktycznie nie zawiera uranu. Oznaczenia tego dokonano na 600 próbkach. Ci sami autorzy przeprowadzili analizę 100 próbek, rozpuszczając je jak poprzednio w kwasie azotowym lub przeprowadzając do roztworu za pomocą bardziej skomplikowanych metod całą próbkę fosforytu. Różnic między wynikami nie stwierdzono. Potwierdza to również praca Adamsa i Maacka (1). Davidson i Atkin (3) stwierdzili, że dla danej próbki, przy jej stopniowym rozpuszczeniu stosunek U_2O_5 do P_2O_5 w roztworze jest stały. Z pracy Thompsona (11) wynika, że istnieje proporcja między zawartością P_2O_5 i zawartością U w fosforycie. Proporcja ta jest wyraźna dla fosforytów o wysokiej zawartości U (około 0,030% U), natomiast dla fosforytów o niskiej zawartości (poniżej 0,010% U) jest dużo mniej wyraźna. Można więc stwierdzić, że uran nagromadzony w fosforytach jest związany prawie wyłącznie z minerałami fosforanowymi. Natomiast minerały klastyczne stanowią jedynie czynnik rozcieńczający. Nieliczne wyjątki stanowią fosforyty, w których minerały klastyczne zawierają dużą ilość promieniotwórczych minerałów ciężkich. Należy pod-

kreślić, że według Davidsona i Atkina zawartość uranu nie wiąże się z obecnością jonu wapniowego w sieci przestrzennej minerałów fosforanowych, ponieważ zwiększoną zawartość uranu stwierdzili oni również w fosforanach glinowych: wawelitach i turkusach.

Ilość informacji odnośnie do wpływu innych składników fosforytów jest znacznie mniejsza, nie można więc dokładnie określić stosunku tych składników do koncentracji uranowych.

Davidson i Atkin stwierdzają, że zawartość węglanów w złożu jest odwrotnie proporcjonalna w stosunku do koncentracji uranu. Według nich koncentracje fosforytowe ze złóż wapiennych zawierają znacznie mniej uranu niż koncentracje ze złóż ilastych czy piaszczystych. Twierdzenie to nie jest jednak poparte materiałem dowodowym.

Bardzo ciekawe uwagi dotyczące zależności między składem fosforytów a zawartością w nich uranu wynikają z prac Thompsona (11, 12). W poszczególnych próbkach pochodzących z każdego badanego rejonu istnieje prosta proporcja między ilością uranu a zawartością w nich CO_2 i F. Proporcja ta jest wyraźna dla rejonu o wysokiej zawartości U (0,030% U). Jednocześnie dla próbek o wysokiej zawartości uranu istnieje odwrotna proporcja między ilością uranu a zawartością substancji organicznej, natomiast dla próbek o niskiej zawartości (poniżej 0,010% U) proporcja prosta.

Średnie wyliczone dla różnych rejonów wykazują układ odwrotny. Przy zestawieniu średnich dla poszczególnych rejonów ilość uranu w fosforycie jest proporcjonalna do zawartości substancji organicznej i odwrotnie proporcjonalna do zawartości F, CO_2 a nawet do zawartości P_2O_5 .

Thompson analizował jedynie fosforyty pochodzące tylko z pewnego dość ograniczonego obszaru USA i nie wiadomo, w jakim stopniu można by uogólniać powyższe spostrzeżenia na całość zagadnienia koncentracji uranu w fosforytach.

Pieńkowski (9) stwierdził na podstawie analiz polskich fosforytów, że promieniotwórczość (zawartość uranu?) zależy od wieku fosforytu. Młodsze fosforyty charakteryzują znacznie wyższą promieniotwórczość. Niestety, Piękowski podaje jedynie oznaczenia promieniotwórczości bez podania charakterystyki chemicznej czy mineralnej fosforytu. Nie można więc stwierdzić, czy zmienność ta wiąże się rzeczywiście z wiekiem fosforytów, czy też jest spowodowana przez inne czynniki.

GENEZA KONCENTRACJI URANU W FOSFORYTACH

Dotychczas mamy zbyt mało obserwacji, by ostatecznie określić warunki powstawania koncentracji uranu w fosforytach. Można zestawiać jedynie przybliżony obraz możliwości ich powstawania. Nagromadzenie uranu w fosforytach odbywać się może przez

1) wytrącenie z wody morskiej wraz z fosforem przy powstawaniu złóż fosforytowych,

2) adsorpcję uranu z wody morskiej przez osad fosforanowy,

3) adsorpcję uranu z wód krążących w złożu.

Dla większości fosforytów koncentracja uranu nastąpiła prawdopodobnie w dwóch pierwszych procesach, jednak i trzeci proces często odgrywa poważną rolę. Brak jest dostatecznej ilości danych aby orzec, który z dwóch pierwszych etapów powstawania koncentracji uranowej ma większe znaczenie.

¹ Wartość ta podana jest w przybliżeniu. Obliczona została na podstawie pracy Davidsona i Atkina (3). W pracy tej podano wyniki 84 oznaczeń przeprowadzonych metodami radiometrycznymi na próbkach pochodzących z następujących rejonów: Afryka Północna, Ameryka Północna, Oceania, Europa Zachodnia (niektóre złoża) i Nigeria. Nie uwzględniono więc wszystkich złóż.

Stosunek U do P w wodzie morskiej jest znacznie wyższy niż w fosforytach. Stosunek ten dla wody morskiej wyraża się w setnych i dziesiątych, zaś dla fosforytów jest wyjątkowo wyższy od tysięcznych.² Jeżeli założymy, że przy powstawaniu złóż fosforytów uległa strąceniu z pewnej ograniczonej ilości wody morskiej cała ilość zawartego w niej fosforu to równoległe strącenie niewielkiej części (0,1 zawartości lub nawet mniej) uranu zawartego w tej objętości dałoby w wyniku osady fosforanowe o koncentracji uranu takiej, jaka występuje w fosforytach. Można by więc przyjąć bez żadnych dodatkowych założeń, że koncentracje uranu w fosforytach powstają bezpośrednio przy wytrącaniu osadu fosforanowego z wody morskiej. Nie można jednak pominąć zdolności absorpcyjnych i adsorpcyjnych fosforanów.

Davidson i Atkin stwierdzili, że guano zawiera znacznie mniej uranu niż skały fosforanowe, które powstały w wyniku diagenety osadów guana. Skały te przez pewien okres czasu pozostawały w kontakcie z wodą morską. Ci sami autorowie stwierdzili kilkakrotnie, że wzbogacenia uranowe w niektórych konkrecjach, sfosfatyzowanych kościach i apatytach mają charakter powierzchniowy. Jednocześnie z pracy Moore'a (8) wynika, że rozdrobniona skała fosforanowa (brak bliższego określenia) adsorbuje z roztworu rozcieńczonego siarczanu uranylu po 19 dniach ekstrakcji aż 63% zawartości U.

Ze względu na zdolności absorpcyjne fosforanów należy przypuszczać, że przynajmniej część uranu w fosforytach nagromadziła się nie przez jednoczesne strącenie z osadem fosforanowym, lecz wskutek absorpcji przez ten osad uranu z wody morskiej.

Rola procesu adsorpcji jest prawdopodobnie mniejsza, choć w niektórych przypadkach stwierdzono niewątpliwie istnienie procesów adsorpcyjnych. W związku z wodami krążącymi w złożu zdiagnozowanym zaobserwowano wzbogacenia uranowe na powierzchniach spękań apatytów (3) i drobne impregnacje

minerałów uranowych (2). Wzbogacenia o charakterze powierzchniowym są raczej wyjątkowe, więc i rola tego procesu jest prawdopodobnie znacznie mniejsza niż dwóch pierwszych.

L I T E R A T U R A

1. Adams I.A.S., Maeck W.J. — Fluorometric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals. *Anal. Chem.*, 1954, vol. 26, nr 10.
2. Arambourg G., Orcei J. — Observations préliminaires sur la présence d'un vanadate d'urane dans les gisements de phosphates du Maroc. *C.R. Acad. Sc. Paris* 1951, vol. 233.
3. Davidson C.F., Atkin D. — On the occurrence of uranium in phosphate rocks. *C.R. XIX Sess. Congr. geol. intern., Alger* 1952, sec. 11, 1953.
4. Grimaldi F.S., Guttig N.S. — Short routine direct methode for the fluorometric determination of uranium in phosphate rocks, *Geol. Surv. Bull.* 1954, nr 1006.
5. Kirsch G. — *Geologie und Radioaktivität*. Berlin 1928.
6. Klenowa M.W. — *Gieologia moria*. Moskwa 1948.
7. Koczy G. — Weitere Uranbestimmungen an Meerwasserproben. „Sitz. Ber. Österr. Akad. Wiss.“ math.-naturw. Kl. IIa, 158, 1950.
8. Moore G.W. — Extraction of uranium from aqueous solution, by coal and some other materials. „*Econ. Geol.*“ 1954, vol. 49, nr 8.
9. Pieńkowski S. — Radioactivité d'un groupe de phosphorites polonaises. *I. Bull. Acad. Pol. Sc.*, 1953, vol. 1, nr 1—2.
10. Strutt H.R.J. — The accumulation of helium in geological time. „*Proc. Roy. Soc.*“ London 1908. Ser. A, vol. 81.
11. Thompson M.E. — Distribution of uranium in rich phosphate beds of the phosphoria formation. „*Geol. Surv. Bull.*“ 1953, nr 988—D.
12. Thompson M.E. — Further studies of the distribution of uranium in rich phosphate beds of the phosphoria formation. „*Geol. Surv. Bull.*“ 1954, nr 1009—D.

² Według Klenowej (6) zawartość P w wodzie morskiej wynosi od kilku do kilkuset mg/m³, zaś zawartość uranu w wodzie morskiej według Koczego (7) wynosi nieco więcej niż 1 mg/m³.