

A HUMUSZSAVAK SZEREPE AZ URÁNIUM GEOKÉMIAJÁBAN ÉS LEHETSÉGES SZEREPÜK MÁS KATIONOK GEOKÉMIAJÁBAN

Írta: SZALAY SÁNDOR

1950-ben FÖLDVÁRI ALADÁRRAL együtt a magyarországi liász és miocén szenekben a *Clarke* számhoz képest 15–25-szoros urániumfeldúsulást találtunk [1]. Ez az akkor még meglepő észlelés felkeltette az érdeklődésemet az iránt, hogy milyen folyamat dúsította fel az urániumot a szenekben. Laboratóriumi kísérleti vizsgálataim 1951 végére ahhoz a felismeréshez vezettek, hogy az elhalt növények tőzegesedése folyamán keletkező humuszsavak kötik meg az urániumot a cirkuláló talajvizekből [2], [3]. További laboratóriumi szorpciós vizsgálataim közelebbről is tisztázták az uránium megkötésének a jelenségét. Sikertült egy adott tőzegpreparátum urán-megkötő tulajdonságait két laboratóriumban mérhető számmállandóval jellemezni [4], [5], [6], amelyek közül az egyik „geokémiai dúsítási tényező”-nek nevezhető. E megállapításaimat talán éppen szokatlan voltuk miatt is élénk vita fogadta és nem hiányoztak az ellenvetések sem. Éppen ezért szükségesnek látszott a kísérleti bizonyítékok hiánytalan láncolatát kiépíteni, a kőzetekből oldódástól a természetes vizeken való migráción át a huminsavakon való dúsulásig.

E vizsgálatok, valamint geológusok észlelései a természetben minden kétséget kizáróan igazolták a huminsavak szerepét az uránium geokémiai megkötésében. Az is nyilvánvalóan látszik, hogy nemcsak az uranyl ionokkal szemben van a huminsavaknak igen jelentős geokémiai dúsítási tényezőjük, hanem más több vegyértékű kationokkal szemben is. Úgy látszik, hogy a huminsavak geokémiai jelentősége lényegesen általánosabb és egyáltalán döntő jelentőségű tényező a biogeokémiában.

Bevezetés

A huminsavak geokémiai jelentőségének felismerését a természettudományos ismeretek általános fejlődése készítette elő, az a fejlődés, amelyben a biogeokémia terén V. I. VERNADSKY is olyan felbecsülhetetlen szerepet játszott.

Már HESS, F. [7] felismerte az élő szervezet felbomlásakor keletkező szerves anyagok jelentőségét az uranylvánadátok dúsulásában. VERNADSKY, V. I., a biogeokémia nagy úttörőjének könyvét [8] szó szerint idézem: „... die Anreicherung von Uran durch organische Substanz ist in der Geochemie dieses Elements von allergrösstem Einfluss. Denn alle anderen uns bekannten Prozesse begünstigen sein Auftreten in disperser Form”.

A huminsavakra vonatkozó ismereteink is nagyon sokat fejlődtek ACHARD (1786), SPRENGEL (1826) és BERZELIUS (1839) óta, akik savas természetüket és a talaj kationjaival való asszociációjukat felismerték, oldhatóságukat megvizsgálták. Ezen a területen FISCHER, F. és SCHRADER, H. vizsgálatai [9] döntő jelentőségűek. Ők ismerték fel, hogy a növények ligninje igen ellenálló a baktériumos és gombás bomlással szemben, és miközben a többi anyagok (cellulóze, hemicellulózék stb.) gyorsan lebomlanak és visszatérnek az élet körfolyamatába, addig a ligninből keletkező huminsavak — legalábbis nem oxidáló környezetben — maradandóak, fosszilizálódnak és a szenek tömegének legjelentősebb részét képezik. A növényi anyag szénülési formái (tőzeg-lignit-barnaszén-kőszén-antracit) a lignin fosszilizá-

lódásának formái és nagy részben huminsavakból épülnek fel. Míg a talajtanban a humusz egy gyűjtőfogalom, amely alatt a talajban levő összes elhalt és változó szerves anyagot értik, szeretném hangsúlyozni, hogy e dolgot szemponyjából huminsavak alatt a Fischer és Schrader által fejlődésükben és jelentőségükben felismert huminsavakat értem, amelyek kationcserélő sajátossággal bírnak.

Míg a többi organikus anyag nagy része gyorsan lebomlik és visszatér az élet körforgásába, addig a ligninből származó huminsavak nagy kémiai stabilitásuk miatt kiválnak e körforgásból és nagy mennyiségben halmozódnak fel a természetben. (Széntelegek; erdők és termőföldek talaja; tengerek és tavak üledéke stb.) WAKSMAN, S. A.,: *Humus* című könyvében [11] becslést ad a humusz mennyiségéről a természetben. A humuszban organikusan megkötött szén mennyisége szerinte messze meghaladja az élőlényekben megkötött szén mennyiségét. (PUTNAM, P. könyve [12] újabb becsléseket tartalmaz a „gazdaságosan kitermelhető” szénkészletekről. A huminsav eredetű biolitok mennyisége ezeknél jóval nagyobb.) A bioszféra szerves anyaga nagy részben huminsavakból áll:

A bioszféra organikus kötésű (—C—C—) széntartalma

Huminsavakban	kb. $60 \cdot 10^{11}$ tonna
Élő szervezetekben	kb. $7 \cdot 10^{11}$ tonna

(Nem tekintjük itt szervesnek az atmoszféra és a tengervíz CO_2 -tartalmát és a karbonátos kőzeteket, mert nem tartalmazznak egymáshoz kapcsolódó szénatomokat. VERNADSKY [8], [10] az élő anyag széntartalmát jóval magasabbra becsüli, szerinte az nem haladhatja meg a $n \cdot 10^{13}$ — $n \cdot 10^{14}$ tonnát.)

Nagyon elősegítette a huminsavak geokémiai szerepének felismerését és megértését az a tény, hogy sokat fejlődtek az ioncsere jelenségekre vonatkozó ismereteink a jelenségnek termőtalajjal kapcsolatban WAY [13] és THOMPSON [14] által a múlt század közepén történt első felismerése óta. BORROWMAN [15] már 1931-ben használt huminszerű anyagokat is ioncserélésre. Az ioncserélés az elmúlt évtizedekben vált laboratóriumokban és az iparban általánosan ismert és használt eljárássá, amióta törvényszerűségeit legalább közelítőleg megismerték, és amióta sikerült oldhatatlan, jól definiált tulajdonságú szintetikus ioncserélőket készíteni.

A talajhumusz kationokkal való asszociációját már nagyon régen, az első tudományos talajkutatók (ACHARD, SPRENGEL, BERZÉLIUS stb.) felismerték. Bár az asszociáció természetére nézve nagyon sok vizsgálat történt, amelyek a humusz „puffer” szerepét felderítették a kationokkal szemben a termőtalajban, (lásd WAKSMAN [16], valamint SCHEFFER és ULRICH [17] könyveit) mégis a jelenség helyes értelmezése késett [31]. Igen sok vizsgálatot végeztek a talaj cserélő kapacitására nézve, különösen a növények szempontjából fontos elemekre (K, Na, Ca, H_4N stb.). Sok az ellentmondás az eredményekben, ami részben a használt „humusz” vagy talaj nem jól meghatározott összetételére, vagy az észlelt jelenségek eltérő észlelésére és értelmezésére vezethető vissza. A geokémiai dúsítási tényező fogalmát nem használják, értékét nem mérik. A megkötésre vonatkozó fizikokémiai elméletek között teret hódítanak azok, amelyek a szintetikus ioncserélőknél is beváltak. A talajkémikusok előtt mindenestre jól ismert a humusz szorbeálóképessége több kationnal szemben (lásd SCHEFFER—ULRICH, S 70—81.) [17].

Mint ismeretes, GOLDSCHMIDT, V. M., [18] nagyszámú spektrálanalízist végzett szenek nyomelemtartalmán, és meglepte, hogy az elemek milyen nagy számá-

nál milyen jelentős dúsulási tényező található, ha a szénhamu nyomelemtartalmát a földkéregre vonatkoztatott *Clarke*-számmal hasonlítjuk össze. A periódusos rendszer különböző oszlopaiba tartozó elemekről volt szó, és ezért egységes magyarázatot nem tudott adni. Urániumot nem talált, valószínűleg azért, mert a spektrálanalízis nem érzékeny az urániumra.

Ha a fent elmondottakat egyidejűleg szem előtt tartjuk és jelentőségüket helyesen mérlegeljük, akkor már nem látszik meglepőnek annak a feltételezése, hogy huminsavak egyes magasabb vegyértékű kationok geokémiai feldúsulásában jelentős szerepet játszhatnak. Az irodalomból már régen ismeretes sok olyan észlelés, amelyben huminsavtartalmú organikus anyagban kationok jelentős dúsulását tapasztalták a természetben, de ezen asszociációk okára vonatkozó ismeretek hézagossá maradtak, különösen a megkötés természetét, annak numerikus jellemzését illetően (geokémiai dúsítási tényező stb.).

A huminsavaknak a magasabb vegyértékű kationok dúsítása terén mind elterjedtségük, mind túlnyomó nagy mennyiségük, mind kationcserélő tulajdonságuk (egyres kationokkal szembeni nagy geokémiai dúsítású tényezőjük) miatt döntő jelentőséget kell tulajdonítanunk a biogeokémiában, olyan jelentőséget, amelynek pontosabb felmérése igen kiterjedt kutatómunkát kíván. Eddigi vizsgálataink csak szerény kezdő lépéseknek tekinthetők ezen az úton.

I. Újabb bizonyítékok a huminsavak szerepére az uránium dúsításában

Szeretném röviden összefoglalni a tőzegek és szenek urántartalmának eredetére vonatkozó régi vizsgálataimat, amelyek már közlést nyertek, kiegészítve az újabb vizsgálatokkal, amelyek a humusz szerepét most már minden kétséget kizáróan bebizonyították.

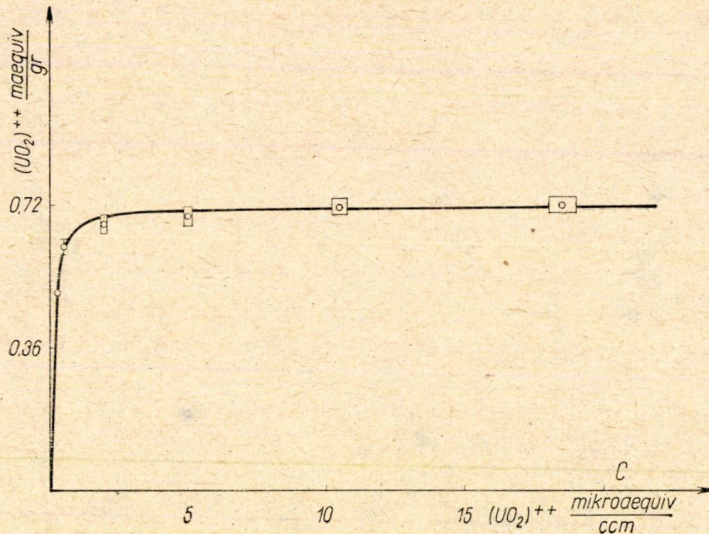
Még 1951-ben, F. HESS [7] és V. I. VERNADSKY [8] nyomán arra a sejtésre jutottam, hogy ugyanaz a geokémiai tényező kötötte meg az urániumot a magyarországi szenekben, amelyik a colorádói homokkövekbe ágyazott fosszilis fatörzsekben a svédországi prekambriumi olajpalákban, kolm-palákban stb.

Az a GOLDSCHMIDT [18]-féle elképzelés, hogy az élő növények veszik fel a nyomelemeket és az organizmusukban oldhatatlan alakban lerakják azokat, sok elemre nézve helytálló lehet, de az urániummal kapcsolatban nem látszott valószínűnek. (Ő urániumra nem is tettezte fel.) Valószínűbbnek látszott, hogy az elhalt szénülő növényi anyagban valami organikus vegyület köti meg az uránt.

Egyszerű laboratóriumi szorpciós kísérleteket végeztem, amelyek megmutatták, hogy a tőzeg, lignit képesek az uranyl-kationt igen híg vizes oldatból is szinte tökéletesen megkötni. Először valami különleges vegyületre gondoltam (pl. tanninszerű és más ciklikus vegyületekre) és ilyenekkel kísérleteztem, de amikor FISCHER és SCHRADER [9] munkáját megismertem az irodalomban, figyelmem a humuszsavakra terelődött, amelyek a tőzeg és lignit nagy részét alkotják. Ha tőzegeből vagy lignitből, híg vizes NaOH-oldattal kioldjuk a humuszsavakat, akkor az oldhatatlan maradék elveszíti uránmegkötő kapacitását, viszont ha savval lecsapjuk a Nahunát oldatból a humuszsavakat, azok újból szorbeálják az uranyl-kationt. Nincsen tehát különösebb okunk, hogy e téren a tőzegekben nagy számban, de kis mennyiségben jelenlevő más szerves vegyületeknek jelentőséget tulajdonítsunk.

Az első vizsgálatokat, amelyek az uranyl-kationnak tőzeg-huminsavak által való megkötését kvalitatíve igazolták, 1951-ben végeztem [2], [3]. Ezután 1952 és 1953-ban a laboratóriumi szorpciós vizsgálatokat kvantitatív irányba terjesztettem ki [4], [5], [6].

Lignitet és tőzeget használtam, amiből ismételt benzolos és alkoholos kezeléssel kioldottam a bitumenes, viaszos, gyantás anyagokat, valamint a könnyen oldódó alacsony molekulású huminsav frakciókat, és sósavas kezeléssel eltávolítottam a szorbeált kationokat.



I. ábra. Az uranyl-kation adszorpciós izotermája lignit-huminsav preparátumon. Abszcissa: uranyl-ion koncentrációja a vizes fázisban az egyensúly beállta után. Ordináta: az uranyl-kation koncentrációja huminsavon az egyensúly beállta után

Szorpciós izotermákat vettem fel, amelyek uránkoncentrációban az egymással összerázott víz és huminsav preparátum közötti szorpciós egyensúlyt mutatják (I. ábra). Az ábrán az abszcissa az urán egyensúlyi koncentrációja a vízben, az ordináta az egyensúlyi koncentrációja a tőzegen. Az izotermát kb. pH = 5-nél a legcélszerűbb felvenni, mert pH < 3 esetén már erősen csökken a szorpció, pH > 7 esetén pedig — különösen alkáli-kationok jelenlétében — a huminsavak oldódni kezdenek (a természetben ismert barna huminsavas víz).

A szorpciós izotermán két alapvetően fontos jelenséget figyelhetünk meg. Az egyik a telíthetőség, a másik a kezdeti résznek a nagy meredeksége. A telíthetőség különböző huminsavtartalmú biolitoknál különböző. Tőzeg esetén maximálisan 2 m. equiv/g száraz tőzeg, lignit esetén 0,5–0,7 m. equiv/g szorpciós kapacitást tapasztaltam. Ez jó összhangban van a talajtani kutatók által a talaj huminsavakon más kationokra nézve talált szorpciós kapacitás értékekkel. Meglepő az izoterma kezdeti nagy meredeksége. Ez tulajdonképpen a jelenség nagy geokémiai jelentőségének az oka. A kezdeti meredekség kb. 10 000:1, és ezt geokémiai dúsítási tényezőnek nevezhetjük. Továbbá rendkívül fontos tény az, hogy ez a dúsítási tényező bár-

milyen kis uránkoncentráció esetén is fellép, ellentétben a kémiai reakciókban bekövetkező lecsapódás feltételezésével, ahol is az oldékonysági szorzat véges értéke miatt egy bizonyos koncentráción alul nem válhat le csapadék, mert a reakciótermék oldatban marad mindaddig, amíg a koncentrációja meg nem haladja az oldékonyság értékét. Tipikus kationkicserélő folyamatról van szó, amely bármilyen kis koncentráció esetén is 10 000-szeresen dúsít, mert maga a magas molekulású és polimerizálódott huminsav, urán megkötése nélkül is oldhatatlan, és ehhez az oldhatatlan vázhoz szorbeálódik a vízből az uranyl-kation.

A szorpció jelenség fenomenológiai leírása a *Langmuir*-féle adszorpció feltevések alapján jól sikerült. A következő formula számszerűen is jól visszaadja a mérési pontokat, amint azt grafikusán is igazoltuk és matematikailag ellenőriztük [4]:

$$N = N_{\infty} \frac{ac}{1 + ac},$$

ahol N_{∞} az adott tőzeg telítési kapacitása m. equiv/g-ban;

c = az uranyl-ion egyensúlyi koncentrációja a vízben (m. equiv/g);

N = az uranyl-ion egyensúlyi koncentrációja a tőzegen;

a = egy a tőzegrre jellemző numerikus állandó.

A tőzeget ezek szerint két számadat jellemzi, az egyik N_{∞} , amelyik azonos tulajdonképpen a talajtanban szorpció kapacitásnak nevezett állandóval.

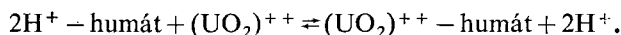
A másik állandó az „ a ”, de helyette a geokémiában célszerű az „ $N_{\infty} \cdot a$ ” szorzatot „geokémiai dúsítási tényező”-nek nevezni, amint azt a következőkben könnyen beláthatjuk:

Egy 2 m. equiv/g kapacitású tőzeg telítés esetén mintegy 20% urániumot képes felvenni. A természetes vizekben az uránium koncentrációja nagyon alacsony és a biolitokban is csak kis koncentrációk lépnek fel (nagyságrend: 0,01%). A természetben az izotermának mindig a kezdeti meredek szakaszán dolgozunk, tehát a geokémia szempontjából csupán a dúsítási tényezőnek van jelentősége, a kapacitásnak nincs. A fenti formula nevezőjében igen kis koncentráció esetén $ac \ll 1$, ezért a formula a következő egyszerűbb alakba írható:

$$N = c \cdot N_{\infty} \cdot a, \text{ ha } a \cdot c \ll 1.$$

Geokémiai dúsítási tényező alatt értjük azt a törtet, amelynek a számlálóját az uránkoncentráció képezi egy gramm huminsavban, nevezőjét az uránkoncentráció egy gramm vízben, egyensúly esetén. Geokémiai dúsítási tényező $= \frac{N}{c} = N_{\infty} \cdot a$.

A fenti formula tapasztalatunk szerint a jelenség leírására igen alkalmasnak bizonyult. Természetesen a jelenség a kationkicserélő gyantáknál használt más formalizmusok segítségével is leírható. Ha a huminsav (H-humát) és az uranylkation közötti reakciót megfordítható kémiai folyamatnak tekintjük, akkor leírhatjuk a tömeghatás törvényével is:



Az egyensúly feltétele az, hogy a folyamat a két irányban egyforma sebességgel menjen végbe:

$$[\text{h}] \cdot c = \text{Konst.} \cdot N \cdot [\text{H}^+]^2,$$

ahol $[h]$ a huminsav molkoncentrációja, $[H^+]$ a hidrogénionok molkoncentrációja, N és c jelentése ugyanaz, mint az előzőekben.

$$\frac{N \cdot [H^+]^2}{c[h]} = \text{Konst.}$$

A kémiai egyensúlyból is levezethetjük a geokémiai dúsítási állandót igen kis koncentrációk esetére. Ilyenkor $[h] = \text{konstans}$, mert az $(\text{UO}_2)^{++}$ által lekötött huminsavmennyiség elhanyagolható az összeshez képest és $[H^+]$ is konstans, mert azt a víz pH-ja (szénsavtartalma stb.) szabja meg, a humusból az uranyl által felszabadított H^+ mennyisége nem változtatja meg lényegesen a H^+ koncentrációt.

Ezen feltevések mellett látható, hogy $\frac{N}{c}$ értéke állandó, az adott huminsavon $(\text{UO}_2)^{++}$ szorpcióra jellemző szám és azonos a fent definiált geokémiai dúsítási tényezővel.

Mindenesetre az általam használt izoterma *Langmuir*-szerű formalizmusa a telítésig jól leírja a jelenséget és ebből a következőket lehet megállapítani:

1. A szorpciós kapacitás véges és telíthető (ez a talajtanból már régen jól ismert jelenség más kationokra nézve).

2. A szorpciós folyamat reverzibilis.

Ez utóbbiról kísérletileg radioaktív indikátor módszerrel győződünk meg. A szorbeált uranyl-kation más kationokkal kicserélhető. Minthogy a Th-ból rövid felezési idejű nyomjelző izotópok (pl. UX_1) állnak rendelkezésre, kísérletekkel meg tudtuk állapítani a szorpciós egyensúly dinamikus voltát. A szorbeált kationok állandó dinamikus cserében vannak a vízben levő nem szorbeált kationokkal. A Th^{4+} kation meg erősebben szorbeálódik, mint az $(\text{UO}_2)^{++}$.

A fenti fenomenológiai leírás és a geokémiai dúsítási tényező definiálása nem tartalmaz semmiféle elméletet arra nézve, hogy az uranyl-kation megkötése a humuszon milyen kémiai kötés formájában történik. Elvileg a kötés lehet a kation és a nagy molekulájú negatív iontöltésű, oldhatatlan huminsav közötti heteropoláris, kicserélhető ionkötés, amelyben a hidratburok is szerepet játszik. Elképzelhető természetesen organikus komplexkötés is [19], de ez is reverzibilis, cserélhető. A fenti megfontolások és empirikus észlelések, valamint a levont geokémiai következtetés — a kötés természetétől függetlenül — érvényben marad. A kötés fizikokémiai problémájával kapcsolatban célszerűbb más kationok huminsav által történő szorpcióját is vizsgálva foglalkozni.

A huminsavak kémiai szerkezetére vonatkozó ismereteink nagyon sokat haladtak az utóbbi évtizedekben [9], [11], [17].

Röviden a következőkkel jellemezhetjük a huminsavakat:

A ligninből származnak és ennek megfelelően egy policiklikus vázból épülnek fel, amelynek nagy kémiai stabilitásukat köszönhetik. Ezt a vázat a szénhidrátokat és egyéb növényi anyagokat különben gyorsan lebontó gombák és baktériumok — legalábbis oxigénszegény környezetben (víz alatt, talaj alatt) — nem tudják lebontani. Ezen a vázon egyszerű poláros csoportok foglalnak helyet, amelyek közül elsősorban a karboxil-, valamint a hidroxilcsoportok savas karakterűek. A karboxilcsoportok kb. abban a pH-tartományban (kb. $\text{pH} = 5$) disszociálnak, amelyben az uránium szorpciója történik. Ezzel szemben a hidroxilcsoportok csak magasabb

pH-nál (cca 9–10) disszociálnak, amikor a huminsavak már peptizálódnak, oldatba mennek alkáli-kationok hatására.

A huminsavak kationcserélő sajátosságait nagyon jól összehasonlíthatjuk a szintetikus műgyantavázra felépített, karboxilizált típusú kationcserélő műgyantákkal. Csupán a következő mennyiségi és minőségi különbségek vannak a szintetikus műgyanták javára:

a) A szintetikus műgyanták nagyobb pH-tartományban oldhatatlanok, mint a humuszsavak;

b) Hasonló pH-tartományban disszociálnak, de a disszociációs állandójuk jobban definiált mint a humuszsavaké, mert a humuszsavak aktív karboxilcsoportjainak disszociációs állandóit többé-kevésbé befolyásolják a szomszédos különféle poláros csoportok ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ stb.).

c) A szintetikus műgyanták ioncserélő kapacitása valamivel nagyobb.

Nagyon sok eluciós kísérletet végeztünk különböző kationok radioaktív izotópjával, tőzeg huminsavval töltött ioncserélő oszlopon, teljesen a szintetikus ioncserélőknél szokásos módon és eredménnyel.

Az anyag természetbeni állapotának megfigyeléséhez szokott terepgeológusnak és mineralógusnak egy geokémiai elmélet kísérletekre alapított felépítése idegennek és indokolatlannak látszhatik. Az az ellenérv merülhet fel, hogy a laboratóriumban kis mennyiségű, aránylag tiszta huminsavkészítményen végzett szorpciós kísérlet sok tekintetben nem azonos körülmények között történik, mint az urándúsulások a természetben. Ilyen ellenvetés valóban gyakran indokolt lehet. A geológiában a természetben önként lejátszódó folyamatok laboratóriumi megvalósítása általában igen nagy akadályokba ütközik. A legáthidalhatatlanabb akadály az, hogy a geokémiai folyamatok a természetben többnyire igen lassan, hosszú idő alatt játszódnak le. Nem tudunk laboratóriumban olyan kísérleteket beállítani, amelyek lefolyásához évezredekre, vagy éppen évmilliókra van szükség. A kationok szorpciója huminsavakon szerencsére nem ilyen lassú folyamat. Másodpercek — percek alatt bekövetkezik, így kísérletes megfigyelésre igen alkalmas, és a geokémiai dúsítási tényező numerikus meghatározását is lehetővé teszi. Így ezen probléma laboratóriumi kísérletes megfigyeléssel való felderítése indokolt.

Az utóbbi években a kísérleteket kiegészítettük természetbeni megfigyelésekkel és természetben végzett kísérletekkel is. Szerettük volna tudni, hogy a természetben egy kommerciális urándúsulásokat nem tartalmazó, sőt ilyen szempontból reménytelen, kiterjedt területen, milyen uránkoncentrációk fordulnak elő a természetes felszíni vizekben. Északkelet-Magyarországon a Zempléni-hegységben és annak pannon üledékes előterében, kb. 15 000 km² területen, mintegy 800 forrás és kis mélységű kút vizét analizáltuk meg uranyl-ionra a NaF olvadék gyöngy fluoreszkálása segítségével [20]. A statisztikai megoszlás végeredményben azt mutatja, amit a hydrogeológiai módszerrel urániumot kutatók „háttér”-nek (U background) neveznek. Ilyen vizsgálatokat világszerte nagy arányban végeznek [21], [22], a Szovjetunióban pl. SAUKOFF [23]. Mi figyelmünket nem U-aureola, helyi anomália kutatásra összpontosítottuk, hanem mintavételünket nagy területre (mintegy 15 000 km²) szórtuk szét. Az így kapott statisztikai megoszlás nullától cca 100 mg U/tonna víz értékig terjed. Az utóbbi viszonylag nagy koncentráció e területen ritkán (800 között néhány mintában) fordul elő. A megoszlási görbe maximuma cca. 1–10 mg U/t leggyakoribb koncentrációk között van.

Érthetetlennek látszott előttünk a természetes vizek urántartalmának nagy ingadozása, egyébként azonosnak látszó üledékes pannon homokrétegekben, egymáshoz közel eső helyeken is, amikor itt rejtett földalatti koncentrációk léte kizárt. Feltételeztük, hogy a szemcseméret, illetve a talaj specifikus felülete a döntő tényező [24], [25]. Újabb vizsgálataink azt mutatják, hogy a specifikus felületnek is van szerepe, de ez nem az egyetlen döntő tényező.

Szerettük volna az urándúsulást tőzegeken a természetben közvetlenül megfigyelni, de sajnos e területen nincsenek tőzegtelepek a nagy U-koncentrációjú talajvizekkel érintkezésben. Éppen ezért egy kísérletet végeztünk természetes körülmények között. HORVÁTH ÉVA munkatársam [26] likacsos nylonzacskóban pár gramm tőzeget akasztott néhány hétre közel 100 mg U/t tartalmú kútvízbe. Az analízis mintegy 3000-szeres U-dúsulást mutatott, de a víz pH-ja cca 7 volt és a huminsavak egy része kioldódott a zacskóból. Ez a kísérlet talán felesleges is volt, mert az USA-ban találtak tőzegelőfordulásokat, ahol az U-tartalmú víz jelenleg folyik át és a dúsulás a jelenkorban játszódik le a tőzegekben [27]. Az U friss dúsulását mutatja, hogy nincs egyensúlyban a radioaktív bomlási termékeivel, és így gammasugárzást alig ad. (A radiometriás urán kutatás tőzegmezőkön nem szolgáltat megbízható uránérték indikációt, így mennyiségét direkt kémiai analízissel kell meghatározni. Ugyanez okból az ilyen friss U-dúsulások a radiometriás kutatók figyelmét elkerülhetik.)

Hasonló urándúsulást észlelt Észak-Svédországban ARMANDS, G., [28] is. Kiruna-tól cca. 100 km-re délkeletre Masugnsbyn mellett több forrás vize tör át homok finomságú vastag gránit morénatörmeléken, majd egy tőzegmezőn. Észlelései rendkívül érdekesek a huminsavszorpciós elmélet igazolása szempontjából. Meganalizálta a források vizét és 100 mg U/t átlagot talált. A tőzegekben átlagban 900 g U/t értéket talált, azaz a dúsulás az én laboratóriumi kísérleteimmel összehangban kb. 9000-szeres. Egyes tőzegrészekben az U-koncentrációja eléri a 3% értéket. A tőzegmező évente csak az egyik forrásból 6 kg friss urániumot szorbeál.

A talált 226 forrás közül 4 vize 730 mg U/t koncentrációjú volt, 32 forrás adott 15–100 mg U/t-t és 190 forrás koncentrációja 6 mg/t volt. Mesterséges kioldási kísérleteket is végzett hidrokarbonátos vízzel, zúzott grániton és más helyi kőzeteken. E kísérletei jó összehangban vannak a forrásvizekben talált aktivitásokkal és a mi kioldási kísérleteinkkel (lásd később).

ARMANDS, G. ezen rendkívül érdekes geokémiai megfigyelései a természetben a legszebb analógiában vannak a huminsavakon végzett laboratóriumi szorpciós kísérletekkel és a huminsavak szerepére vonatkozó feltevést a folyamat természetbeni megfigyeléseivel igazolják. Az elmúlt évek folyamán sok más geológiai bizonyíték és szorpciós kísérlet is lett ismeretes, itt csak VINE, J. D. [27] kiváló referáló munkájának említésére szorítkozunk, amelyik ezeket ismerteti.

Még a mobilizáció, az U-oldódás kérdése foglalkoztat bennünket. Minthogy a bioszférában a huminsavak a legelterjedtebb anyagok, és a kedvező pH is létrejön a tőzegtelepeken áthaladó vízben, nyilvánvaló, hogy a dúsulás szűk keresztmetszét a természetes vizek csekély urántartalma (az urán lassú oldódása a kőzetekből) képezi.

Irányításom mellett HORVÁTH ÉVA [29] kísérletileg vizsgálja az uránium oldódását a legfontosabb magmatikus kőzetekből, minthogy e kőzetek az üledékes kőzeteknek is eredeti forrását képezik. Gránitból, andezitből és riolitból mesterséges

detrituszt készített különböző nagyságú szemcsére zúzás útján. A kapott kötőrmelékét mérsékelt hidrokarbonáttartalmú vízzel bő levegőztetés mellett szobahőmérsékleten 3 órán át keverte. A kioldott urányomokat a NaF olvadék gyöngy fluoreszcenciás eljárással határozta meg. Anélkül, hogy itt az eredményeket részletesen ismertetném, a következő tapasztalatokról számolhatok be:

a) Az urán kioldódása a különböző kőzetekből nagyon különböző. Gránitból több mint ötvvenszer nagyobb urán-koncentrációjú vizet kapunk, mint andezitből.

b) A bicarbonáttartalom növelése a vízben elősegíti az oldódást.

c) Ha a kőzettörmelék specifikus felületét növeljük, azaz az átlagos szemcseméretet csökkentjük, akkor nő az urán oldódása, de a SCHERFF és SZALAY [24] által számított-nál kisebb mértékben.

d) Az andezitből cca. olyan koncentrációjú vizet kapunk, mint a természetes vizek közül a legkisebb U-tartalmúak, viszont a gránitból kapott víz U-koncentrációja megfelel a természetben található nagyobb koncentrációjú vizeknek. Az I. táblázat néhány tájékoztató számértéket mutat.

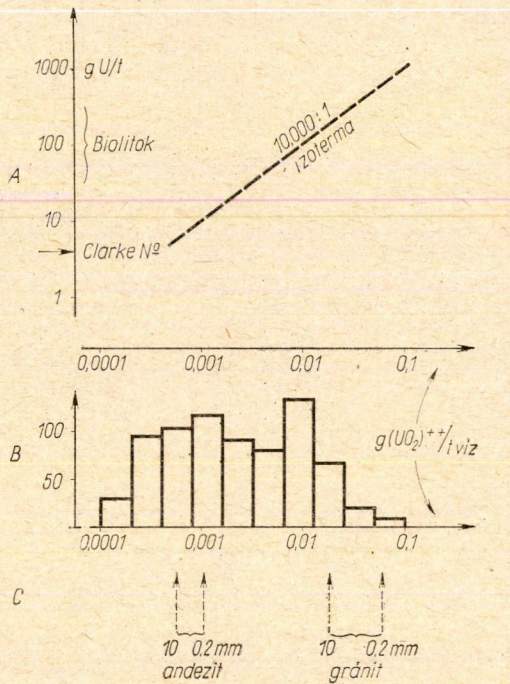
I. táblázat

Az urán oldódása különböző szemcseméretűre zúzott magmatikus kőzetekből 2g/liter Na—bicarbonáttartalmú vízben, 3 óra alatt

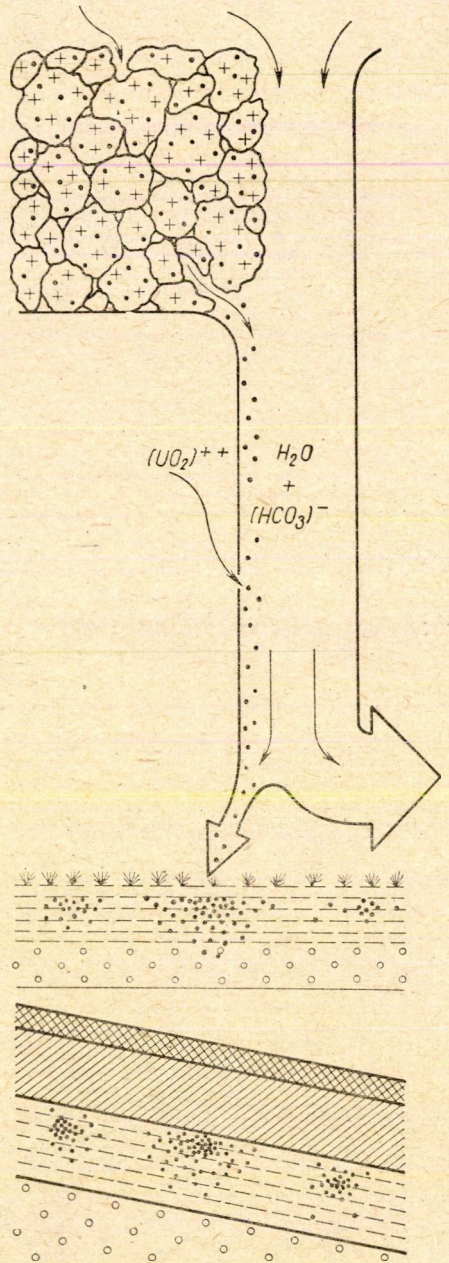
Kőzet	U g/t	Szemcseméret mm	A víz U-tartalma mg UO ₂
gránit	3,9	5—10	22,0
gránit		<0,2	64,0
riolit	2,7	5—10	12,0
riolit		<0,2	31,0
andezit	1,8	5—10	0,58
andezit		<0,2	1,10

A táblázatból látható, hogy a savanyú magmatikus kőzetekből cca. ötvvenszer több U oldódik, mint az andezitből, bár az anyakőzet U-tartalma csak 2:1 viszonyt mutat. A természetes vizekben ott kaphatunk 100 mg U/t koncentrációt, ahol a víz nagy felületű finom szemcsés, közvetve vagy közvetlenül savanyú magmatikus kőzetből származó detrituszon halad át. Hogy miért oldódik sok a gránitból és kevés az andezitből, azt nem tudjuk. Oka nem e kőzetek U koncentrációjának különbözősége, hanem talán a kristályszerkezet matrixában való megkötés módja lehet.

Úgy látszik, hogy most már főbb vonásaiban értjük azon geokémiai migráció főbb fázisait, amelyek a természetben az uránnak biolitokban feldúsulásához vezet. A 2. ábrán egyesítve ábrázoljuk a laboratóriumi szorpciós kísérletek, a biolitokban, valamint a természetes vizekben talált uránkoncentrációk értékeit és feltüntettük a cca. 1:10 000-szeres fűsülésnek megfelelő izoterma kezdeti egyenes részét. A természetben mindig az izoterma kezdetén vagyunk, mert a szorbeált urántartalom csak csekély tört része a szorpciós kapacitásnak. (Tőzeg kapacitásának telítéséig 10—30% uránt tud felvenni.) A fűsülési folyamat szűk keresztmetszetét nem a biolit huminsavtartalma, hanem mindig az uránnak a kőzetekből való lassú oldódása képezi. A 2. ábrán alul feltüntettük a magmatikus kőzeteken végzett mesterséges oldási kísérletek eredményeit is. Az izoterma mintegy a fűsizodiagramja az urántartalom tekintetében egymással egyensúlyban levő tőzegnek és víznek.



2. ábra. Korreláció három független kísérletsorozat eredménye és a biotitok U-tartalma között. A) Lignit-huminsavon felvett $(UO_2)^{++}$ szorpciós izoterma korrelációt ad a biotitok U-tartalma (ordináta) és a természetes vizek mintegy tízezerszer kisebb U-tartalma (abszcissza) között. B) EK-Magyarország U-dúsulásokat nem tartalmazó 15 000 km² területén meganalizált kb. 800 természetes víznek $(UO_2)^{++}$ -tartalom szerinti statisztikai megoszlása. C) Andezit és gránit zúzása útján kapott 10 és 0,2 mm max. szemcse-nagyságú zuzalékból 2 g/liter NaHCO₃-tartalmú vízzel 3 h alatt kioldott $(UO_2)^{++}$ koncentrációja a vízben (HORVÁTH, É. mérései)



3. ábra. Az urán huminsavakkal kapcsolatos dúsulásának fázisai a természetben, sematikus leegyszerűsítve

Az ábra az MTA Matematikai és Fizikai Osztály Közleményei XIII. kötet 3. számában megjelent Szalay Sándor „A humuszsavak szerepe az uránium geokémiájában” című cikke 262. oldalán szereplő 3. ábra kiegészítésére szolgál, amelyről a magyarázó szöveg tévedésből lemaradt.

I. FÁZIS. OLDÓDÁS, MOBILIZÁCIÓ

Nagy felületű, finom szemcsés (homok, detritus) állapotú gránit, riolit, riolit-tufa, stb. vegyi mállás állapotában $U > 4$ g/t. A víz $(\text{HCO}_3)^-$ tartalma old az U-ból $(\text{UO}_2)^{++}$ alakban.

II. FÁZIS. MIGRÁCIÓ

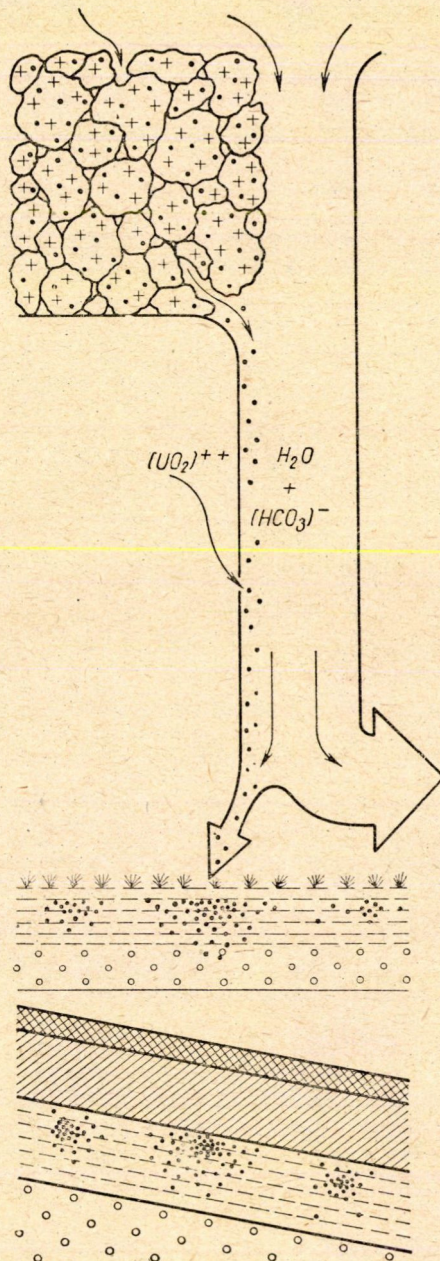
A víz tonnánként $\lesssim 100$ mg $(\text{UO}_2)^{++}$ kationt szállít tözezes, huminsavtartalmú üledékre.

III. FÁZIS. SZORPCIÓS MEGKÖTÉS, DÚSÍTÁS

Huminsavak 10 000 : 1 dúsítási tényezővel sorbeálják az $(\text{UO}_2)^{++}$ kationt a vízből (uranyl-humát).

IV. FÁZIS. SZEKUNDER MINERALIZÁCIÓ

A huminsavban dús (tőzeg) réteget más rétegek fedik be. Fossilizáció, szénülés. Helyi migrációk, az $(\text{UO}_2)^{++}$ tartalomban helyi dúsulások. Szekunder mineralizáció.



3. ábra

3. ábránk sematikusan, nagyon leegyszerűsítve próbálja szemléltetni e folyamat főbb fázisait, és azokat kvantitatíve is jellemzi. Természetesen tisztában kell lennünk azzal, hogy a természetben a jelenség nem ilyen egyszerű, tiszta körülmények között jelentkezik, hanem sokféle alakban mutatkozhatik, mégis a dúsulásra vonatkozó számadatoknak a nagyságrendje feltétlenül helyes. A kb. 10 000-szeres dúsítási tényező elegendő ahhoz, hogy a nagyobb U-tartalmú (30–100 mg U/t) vizekből tőzegben létrejöjjön olyan U-dúsulás, amelyet a biolitokban találunk a természetben. Egy tonna tőzegen kb. 1000–10 000 tonna víznek kell átáramlania, hogy a tapasztalt urándúsulás létrejöhhessen. Ez geológiai mértékkel mérve igen rövid idő alatt (évtizedek-évszázadok) bekövetkezhetik. A tőzeglétezőkben ásványi üledék is rakódik, és idővel fedő rétegek rakódnak rá. Az évmilliókon át tartó szénülés folyamán szekunder mineralizáció következik be az urántartalomban, amit nagymértékben befolyásol a kémiai és fizikai környezet. A szekunder mineralizáció vizsgálata terén a szükséges hosszú idő miatt laboratóriumi modellkísérletek eredménye kétséges, ezért inkább a mineralógusok természetet megfigyelő munkájára vagyunk korlátozva.

Megvizsgáltuk az oxidációs-redukciós viszonyok befolyását az U megkötésére huminsavakon. BRÜCHER, E. [30] munkatársam azt találta, hogy ha az $(\text{UO}_2)^{++}$ kationt a szokásos eljárással redukáljuk U^{4+} kationná, akkor ezt a kationt a huminsavakkal erősebben kötik meg, mint az $(\text{UO}_2)^{++}$ -t. Valószínű, hogy a dúsítási tényező közel hasonló a Th^{4+} ionéhoz, de eddig nem határoztuk meg számszerűen. Vizsgálatai azt mutatták, hogy a huminsavakon megkötött U^{4+} nem oxidálód sávos (HCl) felszabadítás után újból U^{4+} alakban szabadul fel, azaz a szorpciós kötés nem alakítja át $(\text{UO}_2)^{++}$ -é. A tőzeglétező általunk készített huminsavban dús készítmények az általunk használt, levegőzött körülmények között még nyomokban sem redukálják az $(\text{UO}_2)^{++}$ kationt U^{4+} alakra. E vizsgálatok mindenesetre azt mutatják, hogy az urániumot a humusz erősen redukáló környezetben is megkötö a vízből.

II. Huminsavak lehetséges geokémiai jelentősége különböző kationok szorpciós megkötésében

A talajtanból régen ismeretes, hogy a huminsavak többféle kationt (Na, K, H_4N , Ca, stb.) megkötnek [11], [17]. Már első kísérleteimben kiderült, hogy az $(\text{UO}_2)^{++}$ -hez hasonlóan kötődik a Th^{4+} és sok más kation is [4]. A talajtanból régen ismeretes a vízben oldható huminsavaknak a kolloidális kölcsönhatása $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -al, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -al. Ba-ra KAWAMURA [32] már 1930-ban szorpciós izotermaszzerű görbét vett fel, de nem jutott a dúsítási tényező fogalmához. Régen ismeretes a dopplerit, egy főleg Ca, Mg, de Fe és más kationokat is tartalmazó ásvány, amelyik olyankor keletkezik a természetben, amikor vízben oldott (kisebb molekulásúlyú) huminsavak találkoznak vízben oldott Ca és más ionokkal. A tucholit főleg ritka földfémeket és velük együtt gyakran radioaktív anyagokat is tartalmazó humát, amelynek esetében nem a tőzeg-huminsavak gyűjtik össze a kationokat, hanem a vízben oldott huminsavak csapódnak ki az ásványokra. Az irodalomban sok olyan tapasztalattal találkozunk, amelyek a természetben kationok és tőzeg, vagy szén közelebből meg nem magyarázott asszociációját ismerik fel. A GOLDSCHMIDT, V. M., ([34] által szenekben talált nyomelemek nagy része kation karakterű, bár kétségtelen, hogy kimondottan anion karakterűek is vannak közöttük, melyek semmiképpen

sem dúsulhattak kationcserélő jelenség következtében (B, Si stb.) A Ge-ről nemrégén MANSZKAJA és munkatársai [35] kimutatták, hogy erősen megkötődik humuszban, szerintük komplexkötésben. Nem tisztázott még, hogy milyen a migráló ion, van-e egy kation természetű Ge komplex, amelyik a természetes vizekben uralkodó körülmények között migrálni képes? A mi tapasztalataink szerint huminsavak anionokat még nyomokban sem kötnek meg.

KOVÁCH, A. munkatársam még 1953-ban oszlopkromatográfiás módszerrel megvizsgálta egész sor kation elúciós sorrendjét lignithuminsavon [4]. SZABÓ, I. [36] több kation szorpciós izotermáját vette fel lignithuminsav preparátumon és közelítőleg a geokémiai dúsítási tényezőket is meghatározta. (Ni^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} , Cr^{+++} , La^{+++} , Fe^{+++} , Th^{4++} .) A Th^{4++} és a La^{3+} dúsítási tényezőjét jóval (mintegy kétszer) nagyobbban találta az $(\text{UO}_2)^{++}$ -ionénál.

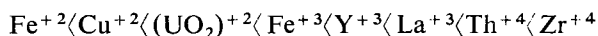
Ezek alapján arra gondoltam, hogy a nem oldható, nagyobb molekulásúlyú huminsavakat tartalmazó, megfelelően előkezelt tözegek igen alkalmasak lehetnek uránhasadásból eredő radioaktív termékek visszatartására atomipari szennyvizekből és hasonló szerepük lehet a természetben a talajban is. SZILÁGYI, M.-val közös [37], [38] vizsgálataink azt mutatták, hogy a huminsavak megkötik az uránhasadási termékek nagy részét, közöttük a biológiailag veszélyes hosszú felezési idejű Sr-90 és Cs-137 izotópokat is. Nem kötődnek meg az anion természetű hasadási termékek, közöttük a J^- , Nb^{5+} , Ru, Te, Se stb. még radioaktív módszerrel észlelhető nyomokban sem. E vizsgálatok a hasadási termékek nagy számára való tekintettel még folyamatban vannak. Újabban CSUVELOVA, NAZAROV és CSMUTOV [33] is vizsgálták a ritkaföldek megkötését huminsav által. A megkötést szelektív komplexkötésként értelmezik.

A 4. ábrán a periódusos rendszeren együtt mutatjuk meg saját vizsgálataink eredményét, kiegészítve már más szerzőktől ismert eredményekkel.

H																			(He)	
Li	Be														B	C	(N)	(O)	(F)	(Ne)
(Na)	Mg														Al	Si	(P)	(S)	(Cl)	(Ar)
(K)	(Ca)	Sc	Ti	V	(Cr)	Mn	(Fe)	(Co)	(Ni)	(Cu)	(Zn)	Ga	(Ge)	As	(Se)	(Br)	(Kr)			
(Rb)	(Sr)	Y	Zr	(Nb)	Mo	Tc	(Ru)	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	(Sb)	(Te)	(I)	(Xe)			
(Cs)	(Ba)	(La-Lu)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	(Pb)	(Bi)	(Po)	At	(Rn)			
Fr	(Ra)	(Ac-U)																		
		(La)	(Ce)	(Pr)	(Nd)	(Pm)	(Sm)	(Eu)	(Gd)	(Tb)	(Dy)	(Ho)	(Er)	(Tm)	(Yb)	(Lu)				
		(Ac)	(Th)	Pa	(U)															

4. ábra. A huminsavakon laboratóriumban dúsulást mutató elemek elhelyezkedése a periódusos rendszerben. A huminsavakon szorbeálódó elemeket négyszögletesen bekereteztük, a biztosan nem szorbeálódókat bekarikáztuk, a többieket még nem vizsgálták

Alant összeállítottuk a megkötés erősségének hozzávetőleges sorrendjét, megjegyezve, hogy az mint a szintetikus kicserélőknél a pH és az ionok koncentrációjának függvényében változhatik:



Ez az eluciós sorrend nagy hígítású HCl-el eluálás esetén igen kis koncentrációjú szorpcióra vonatkozik. Hozzávetőleg a geokémiai dúsítási tényező sorrendjét is adja.

A megkötés fiziko-kémiai természetére vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak. Eddigi tapasztalataink mind arra mutatnak, hogy a kötés kationkicserélő heteropoláris kötés, amelyet a kation hidratburka befolyásol. A nagy molekulasúlyú oldhatatlan, nagyon rosszul disszociálódó huminsavhoz, mint negatív töltésű anionhoz elsősorban heteropoláris, elektrosztatikus erők kötik a pozitív töltésű és hidratburokkal körülvett kationokat, amelyek vetélkednek a H^+ ionnal, vagy a többi kationnal.

Látva azt, hogy a huminsavak kationmegkötőképessége a periódusos rendszerben ennyire elterjedt, fel kell ismernünk azt, hogy ennek a jelenségnek nagy geokémiai jelentősége lehet, másrészt felmerülhet az a kérdés, hogy miért nem találtunk eddig a természetben humát természetű, tehát huminsavas szorpcióval kapcsolatos érceket nagyobb számban és változatosságban?

Ilyenek biztosan vannak. Nyilvánvaló e felmérések után, hogy a huminsavak fontossága a természetben főleg a 2^+ , 3^+ és 4^+ vegyértékű kationok dúsítása szempontjából lehet jelentős és geokémiai vizsgálatoknál ezt a lehetőséget kell szem előtt tartani. Az orosz és német bitumenes rézpalákról GOLDSCHMIDT már 1937-ben [39] felveti, hogy ezek a ritka elemeknek olyan asszociációit tartalmazzák, amilyenekkel szenekben és humuszos talajokban lehet találkozni. Valószínű, hogy egyes organikus, huminsavdús érceken a dúsulásra ilyen magyarázatot találunk. A szenek nyomelemei közül is a $2-4$ vegyértékű kation formában migrációképesek majdnem bizonyosan huminsavas szorpcióból származnak.

Hogy miért nem jönnek létre a periódusos rendszerben látható és laboratóriumi kísérletekben a huminsavakon jól szorbeálódó kationokból sokkal gyakrabban jelentős koncentrációjú üledékes ércek, arra magyarázatképpen a legszebb példa maga az uránium és thorium esete. A szűk keresztmetszet a mobilizálásban, az ősközetekből való oldódásban rejlik, nem pedig a huminsavak hiányában. Ha a természetes vizek a legkülönbélebb kationokból jelentős koncentrációkat tartalmaznának, beleértve a ritka elemeket és a ritka fémeket is, akkor valószínűleg minden tőzegtelen ezen elemeknek mind tudományos, mind gyakorlati szempontból rendkívül sokoldalú és értékes gyűjteménye lenne. Sajnos, a legtöbb elem előfordulásának gyakorisága (Clarke-szám) a természetben eleve kevés és az is jól be van ágyazva a kőzetek kristályszerkezetének matrixába, úgyhogy a természetes vizek csak lassan tudják kioldani. Kioldhatóság szempontjából az ion atomi sajátosságai is döntően fontosak. Jellemző példa erre a Th^{4+} geokémiai viselkedése. Míg az anyaközetekben az U^{4+} -al együtt izomorf keverékben annál mintegy 3–5-ször nagyobb Clarke-számmal fordul elő, addig a biolitokban alig találkozunk vele, pedig a huminsavak geokémiai dúsítási tényezője a Th^{4+} -ra nézve cca 20 000-szeres, feltétlenül nagyobb, mint az uranyl-kationokra nézve. A két elem dúsulása közötti nagy

különbség oka nem a humuszon való szorpcióban rejlik, hanem a vízben való mobilitásban. A kőzetek felületén az U^{4+} ion a víz és oxigén hatására U^{6+} kationná oxidálódik, amely a vízben uranyl-ion (UO_2)⁺⁺ formájában a legkülönbözőbb pH mellett rendkívül jól oldódik és nagy mobilitású. Ezzel szemben a Th^{4+} nem oxidálódik 6 vegyértékű alakra és 4 vegyértékű alakja, hasonlóan az U^{4+} -hoz nagyon csekély mobilitású a természetben.

Nyilvánvaló, hogy a geokémiai dúsítási tényező sem elég nagy egyes elemeknél, pl. az alkáli fémeknél. Mindenekelőtt laboratóriumi kísérletekben meg kell határozni az összes kationokra a geokémiai dúsítási tényezőt. Ezután meg kell vizsgálni, hogy a természetben a vizekben milyen kationos alakban és milyen koncentrációs határok között migrál a kiszemelt kation. A természetes vizekben talált legnagyobb koncentráció szorzata a geokémiai dúsítási tényezővel adja meg a tőzegben várható maximális koncentrációt. Az új szempont szerint sok új kutatásra lesz szükség, amelyből munkatársaimmal csak a dúsítási tényező meghatározását végezhetjük.

Ha egy kis optimizmussal tekintünk előre a jövőbe, úgy látszik, hogy a biogeokémia az a tudományág, amelynek fontosságát, perspektíváját VERNADSKY az elsők között ismerte fel, talán egy új irányban fog kibővílni. Az élő növény elpusztulása után is tovább hat a természet nagy geokémiai laboratóriumában, mert életelen anyagának egy része, a huminsavak alakjában további új dúsulásokat hoz létre. Ezek felismerése terén megtettük az első kezdő lépéseket.

Összefoglalás

Sikerült újabb bizonyítékokat találni arra a szerző által még 1951-ben végzett laboratórium szorpciók kísérletek alapján felállított elméletre, amely szerint az uránium dúsulása a biolitokban a huminsavakon történő kationcserélés szorpciók megkötés következménye. ÉK-Magyarországon egy 15 000 km² területen, amelyik urándúsulásokat, érceket nem tartalmaz, a Zempléni-hegységben (andezit, riolit) és előterének kiterjedt pannon üledékes rétegeiben 800 vízmintát analizáltak meg. Maximálisan 100 mg U/tonna víz koncentrációt találtak. Ilyen vízbe porózus zacskóban tőzeget helyezve, rövidesen a biolitokban szokásos U-dúsulás lépett fel. Gránitból, andezitből mesterséges detritust készítve azt találták, hogy 2 g/liter $NaHCO_3$ -at tartalmazó víz a gránitból közel 100 mg U/t koncentrációt old, az andezitből jóval (cca. 60-szor) kevesebbet. E kísérletek a laboratóriumban mért szorpciók izotermával jó korrelációt adnak és arra mutatnak, hogy a biolitokban észlelt U-dúsulások a természetben primer U-ércek nélkül is létrejöhetnek, a gránitból eredő finomabb szemcséjű detrituszrétegekből, a szénsavtartalmú vizek kioldó hatásán át. Geológusok a természetben is találtak ilyen frissen végbemenő dúsulásokat. ARMANDS, G., Svédországban a szerző által laboratóriumban mért dúsítási tényezővel (10 000:1) megegyezőt talált a természetben, egészen fiatal tőzeg és forrásvizek között.

A tőzeg huminsavtartalma az $(UO_2)^{++}$ kationon kívül egész sor más kationt is megköt, különböző dúsítási tényezővel. Nem különleges szelektív megkötésről van tehát szó, hanem kationcseré folyamatról, amelyik a huminsavakkal kapcsolatban egyes kationokra nézve a talajtanban már régen ismeretes, de nagy atomsúlyú és 2-4 vegyértékű kationok esetén nagy dúsítási tényezőt ad. E jelenség igen fontosnak látszik a geokémiában, de jelentőségének felmérése még sok kutatást kíván. A természetben a huminsavakon (tőzegben) dúsulásnak nemcsak a dúsítási tényező kis számértéke szab határt, hanem az elemek kation formában való oldhatósága, mobilizálása a kőzetekből. A nagyobb atomsúlyú nyomelemek koncentrációja igen kicsiny a természetes vizekben.

SUMMARY

Additional experimental evidences are given in support of the theory of the geochemical enrichment of U by humic acids. The statistical distribution of 800 analysed water samples from 15 000 km² non uraniferous area of NE-Hungary demonstrated, that about 100 mg U/metric tons

of water occur sometimes in natural waters without the presence of primary U ores. Leaching experiments by water, containing 2 g NaHCO_3 /litres on crushed granite and andesite resulted in about this maximum concentration from granite, but much less from andesite. These facts present a very good correlation with the U-sorption isotherms measured on peat. The measured enrichment factor of 10 000:1 is sufficient to explain the U-enrichment observed in bioliths. Experimental exposure of porous nylon bags filled with peat resulted in such natural waters in producing uraniumiferous peat. Such enrichments have been observed recently by geologists occurring freshly in Nature in our times. E. g. ARMAND, G., observed in northern Sweden fresh deposition of U in peat with an enrichment factor of 9000:1 from source waters in excellent agreement with the authors laboratory experiments.

The fixation of $(\text{UO}_2)^{++}$ cation by humic acids is not a specific, unic phenomenon. A number of other cations are similarly fixed, especially those of higher atomic weight and 2–4 valency. The fixation is a cation-exchange process and is actually identical with the exchange of cations by humic acids in the soil, already known in soil chemistry. The enrichment factor is pronounced for cations of higher atomic weight and valency. This phenomenon seems to be of outstanding general importance in geochemistry. It must be stressed however, that the bottleneck of this biogeochemical enrichment process is in the slow leaching, slow migration of the cations from the rocks and not in the sorption on humic acids.

IRODALOM

- [1] SZALAY, S., FÖLDVÁRI, A.: Kőzetek radiológiai vizsgálata, *Magyar. Tud. Akadémia Mat. és Term.-tud. Oszt. Közleményei*, 1, No 1, 60–72. (1951).
- [2] SZALAY, S.: Hazai kőszenek radiológiai vizsgálata, *Magyar Tud. Akad. Műszaki Oszt. Közleményei*, 5, No 3, (1952).
- [3] SZALAY, A.: The Enrichment of Uranium in Some Brown Coals in Hungary, *Acta Geologica Hung.* (Edit: Hung. Acad. of Sci.) Tom. 2. pp. 299–311. (1954).
- [4] SZALAY, S.: Vizsgálatok nagy atomsúlyú kationok adszorpciójára humusz kolloidokon, *Magyar Tud. Akad. Mat. és Fiz. Oszt. Közleményei* 4, 327–342, (1954).
- [5] SZALAY, A.: The Role of Humus in the Geological Enrichment of U in Coal and Other Bioliths, *Acta Physica Acad. Sci. Hung.* 8, Fasc. 1–2, pp. 25–36, (1957).
- [6] SZALAY, A.: The Significance of Humus in the Geochemical Enrichment of Uranium, *2nd U. N. Geneva Conf.* P/1731, Vol. 2, pp. 182–186 (1958) U. N. Geneva.
- [7] HESS, F.: *Econ. Geol.* 9, 686, (1914).
- [8] VERNADSZKY, V. I.: *Geochemie in ausgewählten Kapiteln*, S. 267., Leipzig 1930. Akad. Verlagsges.
- [9] FISCHER, F., und SCHRADER, H.: *Brennstoff-Chem.* 2, 37 (1921).
- [10] VERNADSZKY, V. I.: 8/loc. cit. S. 217., és *Izbrannije szocsinenija*, I. köt. 189 és 210. old. IZDVO. A. Nauk, SzSzsZR, 1954.
- [11] WAKSMAN, S. A.: *Humus*, p. XII., The Williams and Wilkoms Company, Baltimore, USA., 1938.
- [12] PUTNAM, P.: *Energy in the Future*, p. 126, 133, 260., D. Van Nostrand, New York (1953).
- [13] WAY, J. T., J. ROY, *Agr. Soc. Eng.* 11, 313 (1850) és J. ROY, *Agr. Soc. Eng.* 13, 123 (1852).
- [14] THOMPSON, H. S.: J. ROY, *Agr. Soc. Eng.* 11, 68 (1850).
- [15] BORROWMAN, G.: U. S. PATENT, 1, 793, 670 (Febr. 24, 1931).
- [16] WAKSMANN, S. A.: loc. cit. pp. 307–331.
- [17] SCHEFFER, F. und ULRICH B.: *Humus und Humusdüngung. Lehrbuch der Agrilkulturchemie und Bodenkunde*, III. Teil, Erster Band Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960.
- [18] GOLDSCHMIDT, V. M.: *Journ. of the Chem. Soc.* (London) 1, pp. 655–678, (1937) Part I.
- [19] MANSZKAJA SZ. M., DROZDOVA, T. V., EMELJANOVA, M. P.: GEOHIMIJA, No 4, 10–23, 1956.
- [20] SZALAY, S.: Vizsgálatok Kelet-Magyarország vizeinek radioaktivitásáról, *Acta Univ. Debreceniensis*, Tom VII/2 pp. 45–51, 1961.
- [21] *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy* Vol. 6. (1955) Geneva, U. N.
- [22] *Proc. Sec. UN. Nat. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 2. (1958). Geneva U. N.
- [23] SAUKOFF, A. A.: *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy* Vol. 2. (1958) Geneva, U. N. P/626 pp. 756–759.
- [24] SZALAY, S., SCHERF, E.: *ATOMKI Közlemények*, 2, Nr. 2, pp. 71–107. (1960).
- [25] SCHERF, E., MESZÉNA, Gy.: *ATOMKI Közlemények*, 2, Nr. 2. pp. 109–144., 1960.

- [26] HORVÁTH, E.: *ATOMKI Közlemények*, 2, Nr. 2, pp. 177–183 (1960).
- [27] VINE, J. D.: *Geology of Uranium in Coaly Carbonaceous Rocks*, Geol. Survey Profess. Paper 356-D. U. S., Government Printing Office, Washington, 1962.
- [28] ARMANDS, G.: *Geochemical Prospecting of a Uraniferous Bog Deposit at Masugnsbyn*, Northern, Sweden, Publ. No. AE-36, AB Atomenergi, Stockholm, 1961.
- [29] HORVÁTH, E.: Doktori értekezés, *ATOMKI Közlemények*, megjelenés alatt.
- [30] BRÜCHER, E.: *ATOMKI Közlemények*, 3, No. 1., 11, 1961.
- [31] STADNIKOFF, G., und KORSCHER, P.: Zur Kenntnis der Huminsäuren, *Kolloid Ztschr.* 47, 136–141, (1929); *Kolloid Ztschr.* 71, 206–214, (1935).
- [32] KAWAMURA, K.: Adsorption by humic acid. *Journ. Phys. Chem.*, 30, 1364–1388, 1930.
- [33] CSUVELOVA, E. A., NAZAROV, P. P., CSMUTOV, K. V.: *Zs. fiz. him.*, XXXVI. 825, 1962.
CSUVELOVA, E. A., NAZAROV, P. P., CSMUTOV, K. V.: *Zs. fiz. him.*, XXXVI. 1378, 1962.
- [34] GOLDSCHMIDT, V. M.: Rare Elements in Coal Ashes, *Indust. Eng. Chem.* 27, 1100, 1935.
- [35] MANSZKAJA, Sz. M., DROZDOVA, T. V., KRAVCOVA, R. P., TOBELKO, K. I.: *Geohimija*, No. 5. 433–439, 1961.
- [36] SZABÓ, I.: Kationok adszorpciója humusz preparátumon, *Magyar Tud. Akad. Mat. Fiz. Oszt. Közl.* 8, 393, 1958.
- [37] SZALAY, S., SZILÁGYI, M.: Vizsgálatok egyes uránhasadási termékek adszorpciójára humusz preparátumon, *Magyar Tud. Akad. Mat. Fiz. Oszt. Közl.* 11, 47, 1961.
- [38] SZALAY, S., SZILÁGYI, M.: Investigations Concerning the Retention of Fission Products on Humic Acids, *Acta Phys. Hung.* 13, 421, 1961.
- [39] GOLDSCHMIDT, V. M.: *Journ. of the Chem. Soc.* (London) p. 671. 1937, Part. I.

(Beérkezett: 1963. III. 9.)