

VIZSGÁLATOK NAGY ATOMSÚLYÚ KATIONOK ADSZORPCIÓJÁRA HUMUSZ KOLLOIDOKON

SZALAY SÁNDOR lev. tag

Előadta az 1954. június 17-én tartott nyilvános osztályülésen

Bevezetés

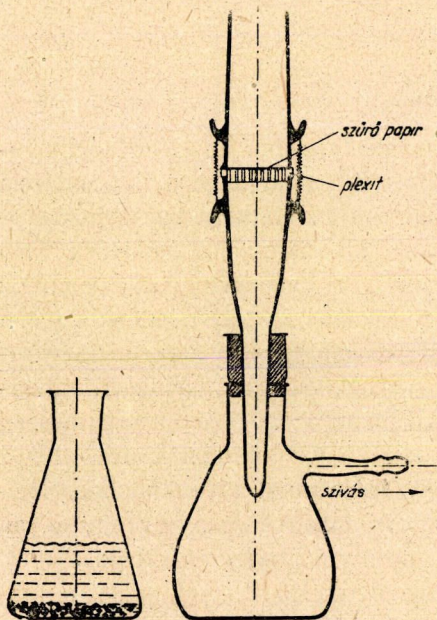
Úgy érzem, hogy bevezetőül magyarázattal tartozom az előadásom megválasztott témájával kapcsolatban, mert azt címéből megítélve a fizikai-kémia vagy az agrártudományok körébe is lehetne sorolni. Humusz savak adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálatához olyan úton jutottam, amelynek első lépései tisztán a fizikus, sőt atommagfizikus érdeklődéséből indultak el. Az atommagkutatók szempontjából oly fontos nyersanyagnak, az uránnak nyomai után kutattunk Magyarországon *Földvári Aladár* geológus professzorral együttműködésben [1], [2]. Mint ismeretes, hazai szenekben urán nyomelőfordulásokra bukkantunk [2] és érdeklődésemet felkeltette az az ismeretlen természeti törvény, amely az U-nak szenekben való feldúsulását okozhatja. Ha ezen a ponton feladtam volna a kutatást, akkor e kérdés még hosszabb ideig felderítetlen maradt volna. Rá kellett magam szánnom a kutatásnak egy olyan területen való folytatására, amely már nem nevezhető tiszta fizikának.

A természet nem ismeri a tudományok metafizikai elhatárolását, felosztását, ez utóbbi a rendszerező emberi elme terméke. A természeti jelenségek, törvényszerűségek a természetben gyakran nem nyilvánulnak meg olyan tiszta, elvont, idealizált formában, ahogy azokat a tankönyvekben tanítjuk és a laboratóriumban előállítjuk. A természetben gyakran szinte elválaszthatatlan egységbe olvadnak össze a fizikai, a kémiai és a jelen példa esetén a geokémiai, kolloidikai törvényszerűségek és vagy fel kell adnunk a reményt, hogy azokat kibogozzuk, vagy pedig a maguk egészében kell a jelenségeket vizsgálnunk, hogy a természeti törvényeket végül is tiszta, elvont formában felismerhessük. Én ez utóbbi utat választottam, egyrészt azért, mert megragadta az érdeklődésemet az urán feldúsulásának eddig megmagyarázatlan törvényszerűsége, másrészt mert reméltem, hogy ezen rendkívül fontosságú nyersanyag ilyen kis koncentrációjú előfordulásának gazdaságos kivonását és ezzel a magyar nép jövő energia ellátásának megalapozását csak a feldúsulás törvényszerűségének tudományos felderítése után remélhetjük.

Megelőző vizsgálatok

1951 nyarán és őszén vizsgáltam először a hazai szenekben és tőzegekben az U feldúsulásának az okát [3]. E vizsgálatokról az Akadémia VI. Osztályának 1951 decemberi nagygyűlésén számoltam be. Akkori kvalitatív

és félkvantitatív vizsgálataim felderítették azt. A széntelepek keletkezésekor a víz alatt korhadó növényzetben nagy mennyiségben keletkező humusz savak az uránt még igen híg vizes oldatból is rendkívül mohón adszorbeálják. Az első ábrán látható egyszerű kísérleti berendezéssel megállapítható, hogy 1 g elporított tőzeg egy 100 ccm-es lombikban kb. 50 mg U-t tartalmazó uranil nitrát oldattal összerázva az U-t néhány másodperc alatt úgy kiadszorbeálja a folyadékból, hogy vákuum szűrés után a szűrletben az U a legérzékenyebb kvalitatív módszerekkel sem mutatható ki, holott $6 \mu\text{g}$ jelenléte 1 ccm folyadékban még kimutatható lenne. Akkor csak kvalitatív vizsgálatokat végeztem, amelyek azt mutatták, hogy a tőzeg vagy lignitpor ezen U megkötő képessége véges, azaz telíthető. 1 g humusz tartalmú anyag által megkötött U maximális mennyisége az anyag eredete szerint változó, kedvező esetben 50–100 mg U volt. Ezen laboratóriumi kísérletek tényét logikusan egybevetve azzal a ténnyel, hogy hazai szénbányák közül azokban kaptunk U nyomokat, amelyek a dunántúli U tartalmú



1. ábra. Egyszerű vákuum szűrős szétválasztó készülék az adszorpciós izoterma felvételéhez.

gránit hegységeknél magasabb U tartalmú zónáiban fekszenek, sikerült az urán feldúsulására egy geokémiai hipotézist felállítanom, amelyik erre az esetre, tehát kőszenek U-nyomelem tartalmának esetére a jelenséget megmagyarázza [3], [4]. E hipotézist a következőkben foglaltam össze: Az uránium a kőszenekben azért dúsul fel, mert a víz alatt korhadó növényzetben keletkező humuszsavak az oldott urániumot kiadszorbeálják. Az adszorpció egy kationcserélő folyamat.

Általánosítás biolitokra általában

Már akkor tisztában voltam azzal, hogy ez a törvényszerűség sokkal általánosabb kell, hogy legyen. Míg kőszenekben tudomásom szerint megtaláltunk először U feldúsulásokat, addig régen ismeretes, hogy más biolitokban hasonló koncentrációban az U gyakran előfordul.

Biolitoknak nevezzük azokat az üledékes kőzeteket, amelyek jelentős mennyiségben tartalmazzák a vízben elhalt szerves élet fosszilis maradványait az üledékbe került szerves anyag formájában. Ide sorolhatjuk a különböző

tengeri eredetű bitumenes palákat, olajpalákat, a szén, tőzeg, lignit telepeket stb., amelyekből a föld felületén sok helyütt igen nagy készletek találhatók. Ezek tartalmazzák az emberiség jövő legnagyobb U tartalékát kb. tonnánként 10—100 g koncentráció formájában.

Meg voltam győződve arról, hogy az összes biolitok U tartalma mind a humusz savakon történő adszorpció következménye. Az utóbbi vizsgálataim során arra törekedtem, hogy a törvényszerűség érvényességének határait megvizsgáljam, továbbá, hogy pontosabb laboratóriumi vizsgálatokkal több oldalról is bizonyítsam a törvény érvényességét.

Nyilvánvaló, hogy a törvény általánosabb érvényességének a bizonyítására két lényeges tényezőt kell megvizsgálni: az egyik az, hogy a tengerek vizéből lerakódott iszapnak, amelyikből azután a geológiai idők folyamán a biolitok keletkeznek, van-e számottevő humusz tartalma. A másik az, hogy ezen humusz adszorpciós tulajdonsága kvantitatíve elegendő-e ahhoz, hogy a tengervíz rendkívül híg U tartalmát kiadszorbeálja és az irodalomból ismeretes feldúsulási fok létrejöhessen. Az első kérdésre a feleletet az irodalomban *S. A. Waksman* a sztreptomycin felfedezőjének Humus című alapvető munkájában találtam meg [5]. Megállapítja, hogy partmenti öblök üledékeinél 10—12% széntartalomig (20% humusz tartalomig) változhat a tengerfenék üledékeinek humusz tartalma. Mint a fentiekből látható, a másik fontos feladat a humusz U-adszorpciós sajátosságának pontos kivizsgálása volt. Régen ismeretes a talajtanból, hogy a humusz kationokkal szemben ion kicserélőként viselkedik [6]. A humusz abszorbeáló sajátossága adszorpciós izotermát mutat kationokkal szemben, amit a mezőgazdaságban fontos kisebb atomsúlyú kationokra (Ca^{++} , K^+ , Na^+ (H_4N^+) stb.) már régen megvizsgálták [7]. Nagy atomsúlyú kationokra ilyen vizsgálatokat nem végeztek, mert ezeknek a növények élete szempontjából nincs olyan nagy jelentőségük. Sehol semmi adatot nem találtam az irodalomban U vagy más magas atomsúlyú kationokra. A fent felsorolt kis atomsúlyú kationokkal szemben a humusz távolról sem mutat olyan erős adszorpciót, mint amit az U esetén észleltem. Így érthető, ha a tengervíz aránylagos magas sótartalmát az iszap humusztartalma nem köti meg, ezzel szemben a nagy atomsúlyúakat megköti.

Az alábbiakban most szeretnék kvantitatív adszorpciós vizsgálataimról beszámolni, amelyek ezt a hipotézist igazolják. A vizsgálatokat kiterjesztettem más nagy atomsúlyú kationokra is, hogy lássam, hogy a fokozott mértékű adszorpció a nagy atomsúly következménye-e? E vizsgálatok meglehetősen szétágazóak és sokrétűek, így azokat vezetésem alatt nagyobb részt munkatársaim végzik, akiket a továbbiakban név szerint megemlítek.

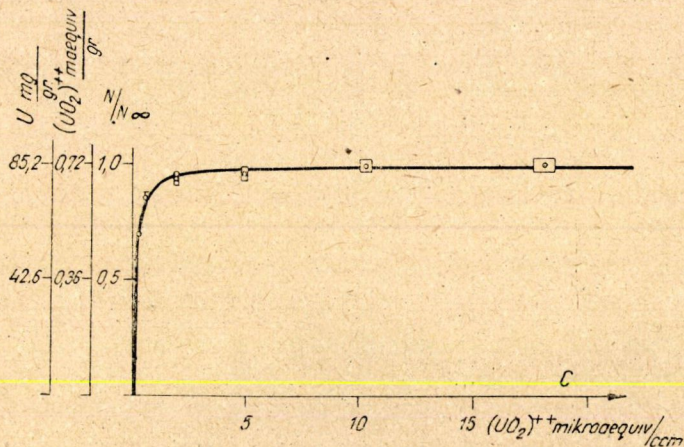
Elsősorban az eddigi számlálócsöves mérési módszer helyett be kellett rendezkednünk kvantitatív kémiai U analízisre. Az adszorpciós vizsgálatoknál használatos U analitikai módszert az irodalom alapján *Szabó Ilona* tanársegéd dolgozta ki. A módszer egy kolorimetriás meghatározás. Az uranyl ion

savanyú közegben kaliumferrocianiddal erős barna színt képez, amely kellő elővigyázatosság esetén jól követi a *Lambert—Beer*-féle törvényt, így *Pulfrich* fotométerrel az U mennyisége pontosan meghatározható volt. Kivizsgáltuk az U adszorpcióját a koncentráció függvényében szilárd humusz-víz fázisok között, a szobahőmérsékleten cca $p_H = 5$ mellett. Az adszorpciós egyensúly tapasztalataim szerint másodpercek alatt beáll, ami az adszorpciós jelenség felületi természetére mutat. Biztonság okából egy lombikban kb. 1 óra hosszát ráztuk a humusz-víz keveréket és azután az 1. ábrán látható egyszerű szűrőkészüléken vákuum szűrővel elválasztottuk azokat egymástól. A $p_H = 5$ érték mutatkozott célszerűnek, mert nagyobb p_H értéknél egyrészt az U hidrolizál, másrészt a humusz részben oldódik. Kisebb p_H -nál $p_H = 3—1$ között a magas H ion koncentráció az uranyl iont felszabadítja a humuszról. A szilárd fázis és a szűrlet szétválasztása után mindkét frakciót megvizsgáltuk U -ra, miután a szilárd fázistól külön 1%-os sósavval szintén felszabadítottuk azt. A 2. ábra mutatja az összefüggést az egyensúlyi U koncentrációk között különböző hozzá adagolt U mennyiség esetén. A függőleges koordináta a szilárd humusz (szárazon bemért) 1 g-ján adszorbeált uranyl $(UO_2)^{++}$ kation mennyiséget ábrázolja milligrammokban és milliekvivalensekben, az abszcissa az egyensúly beállta után a víz uranyl koncentrációját mikroekvív./cm³-ben. Mint látjuk, a függvény egy adszorpciós izoterma tipikus tulajdonságait mutatja. Az U mennyisége jól meghatározott telítési értéket vesz fel humuszban, tovább nem emelkedhetik. Feltűnő a görbe rendkívül nagy meredeksége a O koncentrációjú hely közelében, itten kimutatható nyom nélkül eltűnik az U a vízből. Az első görbe felvételekor rögtön arra a meggyőződésre jutottam, hogy itt lényegében tipikusan felületi, monomolekuláris, helyesebben monoionos adszorpcióval (talán kemo-szorpcióval) van dolgunk, amelyet legjobban *Langmuir* adszorpciós hipotézise segítségével lehetne interpretálni. E hipotézist ő fémfelületeken adszorbeálódó egy atomos vagy molekulás gázrétegekre állította fel, azonban nem kétséges, hogy azoknak az alapvető feltételeknek, amelyekből az ő levezetése kiindul, itt erős analógiái joggal feltételezhetők. Elmélete lényegében két alap feltevésből indul ki:

Az első feltevés a felület véges voltát foglalja magában, azaz annyit mond, hogy a kiszemelt anyag mennyiségen véges kiterjedésű adszorpciós felület, vagy véges számú adszorpcióra alkalmas hely van jelen és a felületre csak egy atomos vagy egy molekulás réteg adszorbeálódhat, azaz az adszorpcióra alkalmas helyeket az oda adszorbeált atomok telítik.

Elméletének másik feltevése a reverzibilitást foglalja magában. Ez alatt azt kell értenünk, hogy az adott körülmények között nemcsak az adszorpció, hanem annak ellenkezője a felszabadulás is létrejöhet, és létrejön, és tulajdonképpen a kettő között dinamikai egyensúly áll be. Egyensúly esetén időegységenként a felület egységre adszorbeálódó atomok száma egyenlő a felület-egységről eltávozó atomok számával.

Mindenekelőtt kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan, hogy a megkötés valóban reverzibilis-e? Humusz preparátumot U-hal telítettünk, majd nagyobb mennyiségű (1 liter $p_H = 5$ -re beállított) desztillált vízzel hosszabb időn át ráztunk. Ezután az U a desztillált vízben kimutatható volt, tehát deszorbeálódott. Az adszorpciós izoterma igen nagy meredeksége miatt a deszorbeálódott U mennyisége igen csekély. A mérési hibahatáron belül az adszorpciós görbét visszafelé reprodukálni technikailag rendkívül nehéz lenne, mert tonna mennyiségű vízzel kellene összerázni, hogy nagyobb mennyiségű U deszorbeálódjék.



2. ábra. Az $(\text{UO}_2)^{++}$ -ion adszorpciós izotermája egy humusz-készítményen.

Ordináta: az $(\text{UO}_2)^{++}$ -ion egyensúlyi mennyisége 1 g humusz-készítményen milliekvivalensokban. Abszcissa: az egyensúlyi koncentráció a vízben, mikroekvivalens per ccm-ben.

Jelen esetben a következő analóg fogalmakat vezethetjük be: A 2. ábrából látható, hogy a humusz kationnal telítődik, tehát nyilvánvaló, hogy 1 g humusz preparátumban vagy véges nagyságú felület, vagy véges számú ion megkötésére alkalmas hely, vagy vegyérték vagy töltés van jelen. Legcélszerűbb, ha nem elméleti, és elvont fogalmakban gondolkozunk, hanem a ténylegesen mért mennyiségekben fejezzük ki a humusz maximális adszorpciós kapacitását (N_∞ milliekvivalens) g-ban. A ténylegesen adott egyensúlyi koncentrációnál adszorbeálódott mennyiséget jelöljük N -nel, a szűrlet egyensúlyi koncentrációját jelöljük c -vel és fejezzük ki milliekvivalens/cm³-ben. Most *Langmuir* után feltételezzük azt, hogy dt idő alatt 1 g humusz preparátumon adszorbeálódó milliekvivalensok (me) száma dN arányos a vizes fázisban lévő koncentrációval (c) és az adszorpcióban még le nem kötött helyek viszonylagos számával.

$$\frac{N_\infty - N}{N_\infty} = 1 - \frac{N}{N_\infty} = \text{a még szabad helyek viszonylagos száma.}$$

Ezek szerint tehát $dN = ac \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) dt$.

A reverzibilitás feltétele szerint viszont a dt idő alatt felszabaduló ionok száma (dN') arányos a már elfoglalt helyek viszonylagos számával $\frac{N}{N_\infty}$ -nel. Az egyensúly beállta esetén

$$dN = dN'$$

$$ac \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) dt = \beta \frac{N}{N_\infty} dt.$$

Legyen $\frac{\alpha}{\beta} = a$, akkor az egyenletet rendezve

$$ac - ac \frac{N}{N_\infty} = \frac{N}{N_\infty},$$

tehát

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

vagy

$$\frac{N}{N_\infty} = \frac{ac}{1 + ac} \text{ ezt a redukált formának fogjuk nevezni.}$$

Ez lényegében *Langmuir* adszorpciós formulája. Mint látjuk két adszorpciós állandó jellemzi a függvényt. Az egyik N_∞ , amelyet nevezhetünk „adszorpciós kapacitásnak“, a másik a , amelynek értelmét az alábbiakban fogjuk látni, nevezhető „redukált adszorpciós egyensúlyi állandónak.“

Igen kis koncentráció esetén, ha $c \rightarrow 0$, $ac \ll 1$ és a formula a következő alakot ölti

$$\frac{N}{N_\infty} = ac, \text{ azaz } a = \frac{1}{c} \frac{N}{N_\infty} = \operatorname{tg} \varphi.$$

Eszerint „ a “ nem más, mint az adszorpciós függvény érintőjének szögtangense (a függvény diff. hányadosa) a zéró koncentrációjú helyen. (3. ábra.) Itt a függvény egyenessel közelíthető.

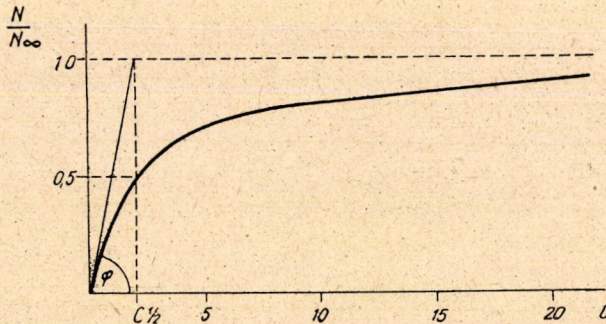
$N_\infty \cdot a = N/c$, ha $c \rightarrow 0$; $N_\infty \cdot a$ legyen az „adsz. egyensúlyi állandó“.

Mint a kísérleti adszorpciós izotermát mutató 2. ábrából látható, a görbe kezdeti szakasza oly meredek és itt az oldat egyensúlyi koncentrációja olyan kicsi, hogy az a konstans meghatározása mérési hibák miatt itt alig lehetséges.

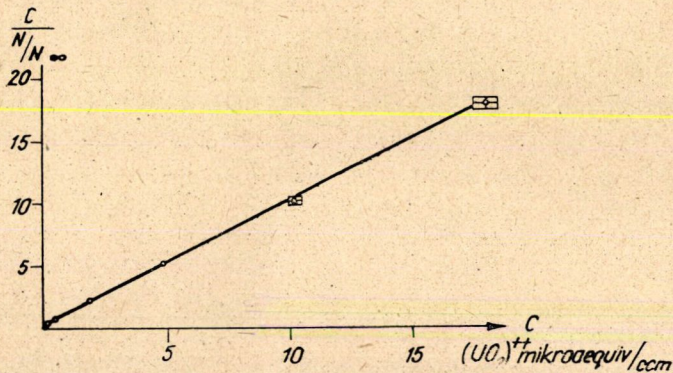
A következőkben vizsgáljuk meg azt a kérdést, hogy vajon az empirikusan mért pontok milyen jól interpretálhatók a *Langmuir* formulával. E célból az egyenletet olyan alakba kell hozni, hogy a független változónak tekintett koncentrációban lineáris összefüggést adjon. Ilyen esetben a mérési pontoknak egy egyenesen kell feküdniök. Az egyenletet ilyen szempontból átalakítva a következő alakra hozhatjuk:

$$c \frac{N_\infty}{N} = \frac{1}{a} + c$$

A 4. ábra a mérési pontokat ebben az összefüggésben tünteti fel. Mint látható, a mérési pontok a hibahatárokon belül igen jól fekszenek egy egyenesen. Az egyenletből az várható, hogy az egyenes nem megy keresztül az origón. Az ábrából és a mérési pontok hibahatáraiból is látható azonban, hogy az a konstans pontos meghatározása grafikus módon nem lehetséges a mérési



3. ábra. A Langmuir-féle adszorpciós formula tulajdonságai, kiértékelése.



4. ábra. A Langmuir formula alkalmazhatóságának ellenőrzése.

hibák és a leolvasás pontatlansága miatt. Minthogy azonban a mérési pontok a fentiek értelmében jól interpretálhatók *Langmuir* formulájával, az a értékét közvetlenül kísérleti úton meghatározhatjuk, ahogyan ez ténylegesen történt.

Nevezzük c_1 -nek azt az egyensúlyi oldat koncentrációt, amelynél a humusz preparátum a telítettségi értékének éppen a feléig adszorbeálódik. Az egyenletből következik, hogy

$$\frac{N}{N_{\infty}} = \frac{1}{2} = \frac{ac_1}{1 + ac_1}, \text{ azaz } a = \frac{1}{c_1}$$

Fél telítettségi állapotban az oldat egyensúlyi koncentrációja már jól mérhető és így a értéke pár százalék pontossággal meghatározható. Értéke a

különböző humusz preparátumoknál 10^7 nagyságrendűnek adódott. A 2. ábrán feltüntetett preparátum esetén $N_{\infty} \cdot a = 8,6 \cdot 10^3$ volt. Több preparátumot vizsgáltunk meg ilyen módon, ezek részben lignitből, (fiatal, barna kőszénben található, még felismerhetően fás struktúrájú darabokból), vagy mocsaras tavakból, víz alatt humifikálódó tőzegekből készültek, amely utóbbit a debreceni egyetem Növény-tani Intézete *Soó Rezső* professzor szíves intézkedésére gyűjtött be számunkra. Az adszorpciós kapacitásban különböző értékeket találtunk, de ezek nagyságrendje 1 milliekvivalens/gramm vagy ennél kisebb volt. Az adszorpciós konstans $N_{\infty} \cdot a$ értéke is 10^4 körül mozgott.

Megemlítem, hogy mellesleg megvizsgáltuk vegyi behatások befolyását egy adott humusz preparátum adszorpciós kapacitására. E téren is tapasztalatokat nyertünk. Megállapítottuk, hogy az elporított humusz preparátum szabad levegőn állva hosszabb idő (hónapok) alatt feltehetően a levegő oxidáló hatása következtében veszít adszorpciós kapacitásából.

A fenti úton nyert ismereteink segítségével a következőkben igazoljuk, hogy az U feldúsulása híg oldatokból (tengervíz) biolitokban általában éppen a felvett adszorpciós izotermákra vezethető vissza.

Ismeretes [8], hogy míg a földkéreg átlagos U tartalma tonnánként kb. 4 g (Clarke szám), addig a biolitok U tartalma ennél jóval magasabb, de mégis jól meghatározott koncentráció nagyságrendben (10—100 g között) mozog. A leggyakrabban a tonnánként 20—60 g körüli érték, 100 g/tonnánál nagyobb érték nem igen fordul elő, vagy ha előfordul, akkor másodlagos feldúsulásra vezethető vissza [9]. Az ilyen kis koncentráció az adszorpciós izotermának a kezdeti szakaszára esne, ahol az még egy

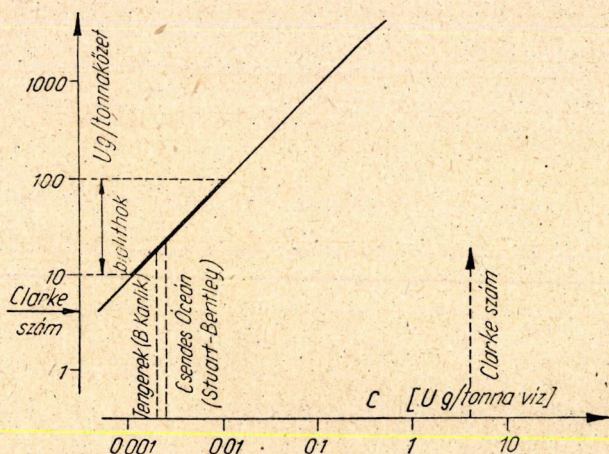
$$\operatorname{tg} \varphi = a$$

hajlásszögű egyenessel közelíthető. Ismeretes továbbá, hogy jelenleg a tengervizek U tartalma milyen koncentráció körül mozog. *B. Karlik* és munkatársai [10] szerint az U koncentrációja a tengerek vizében 0,15 és 1,5 mg to körül van. Ugyanezen szerzők [11] egy másik munkában az óceánok átlagos U tartalmát 2 mg/tonnában adják meg. *D. C. Stewart* és *W. C. Bentley* [12] a Csendes-óceánból vett néhány vízmintának U koncentrációját 2,5 mg to-nak találták. Öblökben, sós tavakban jóval magasabb értékek is fellépnek. Ábrázoljuk most az adszorpciós egyenlet kezdeti szakaszát igen erősen felnagyítva, ezen koncentrációs tartományban (5. ábra). Az egyenes hajlásszögének tangense legyen éppen egyenlő a 2. ábrán látható adszorpciós izoterma egyensúlyi állandójával.

$$\frac{N}{c} = N_{\infty} \cdot a = 8,6 \cdot 10^3.$$

Mint láthatjuk az óceánok vizének U koncentrációja mellett az adszorpciós izoterma ismerete alapján kb. azt a koncentrációt várhatnánk a tengerek szerves anyag tartalmú iszapjában, mint amit ténylegesen találnak. A legmagasabb U tartalmú biolitok, kőszének, U tartalma olyan tengervizből

dúsulhatott fel, amelynek U koncentrációja nagyobb volt a nyílt óceánénál. Ilyen eset jön létre akkor, ha a tenger vagy öböl, laguna savanyú eruptív kőzetek lepusztulási vidékéről lefolyó vizekből táplálkozik. Látjuk, hogy itt kifogástalan nagyságrendi egyezés van, amelynek kritikájához össze kell hasonlítanunk az itt szereplő nagyságrendeket a természetben előforduló átlagos koncentráció nagyságrendekkel. Mint említettem a földkéreg átlagos U koncentrációja 4 g/to, amihez képest a biolitek U koncentrációja néhánytól



5. ábra. A tengervízben oldott és az üledék humusz-tartalmán adszorbeált Urán koncentrációk elhelyezkedése a felvett adszorpciós izotermia kezdeti szakaszán.

25-szörösig feldúsul. Ezzel szemben a tengervíz U koncentrációja mintegy 2000-szer kisebb a földkéreg átlagos koncentrációjánál. Ez a két — egymástól 4 nagyságrendben különböző — koncentrációs adat azonban az U-nak a föld felületén történő természetes körforgásában nagyságrendileg láthatóan egyensúlyban van egymással a természetes vizekben. Ez az egyensúly számszerűen is megegyezik a laboratóriumban kísérletileg is megállapított adszorpciós izotermia adszorpciós egyensúlyi állandójával, amelynek nagyságrendje 10^4 .

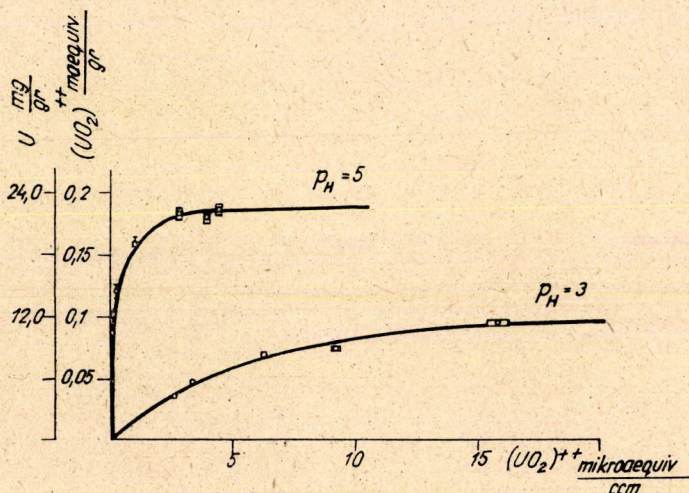
A fentiekkel azt hiszem eléggé bizonyítottnak látszik egy fontos, általánosabb geokémiai törvény, amelyet a következőképpen mondhatunk ki:

1. „Biolitok feldúsult U-tartalmának oka az U adszorpciója a tengervizéből a humuszsav tartalmukon.“

2. „A Föld nagy állóvizei, tengerei U tartalmuk szempontjából közelítőleg adszorpciós egyensúlyban vannak az üledékük humuszsav tartalmán adszorbeálódott U-val.“

A fentiekkel az a hipotézis, melyet eredetileg egyes hazai barna kőszén-telepek U tartalmának feldúsulására vonatkozóan felállítottam, azt hiszem minden kritikát kiálló bizonyítást nyert, azonkívül sikerült annak általános érvényességét is bizonyítani a Földön előforduló különböző U tartalmú biolitokra vonatkozóan.

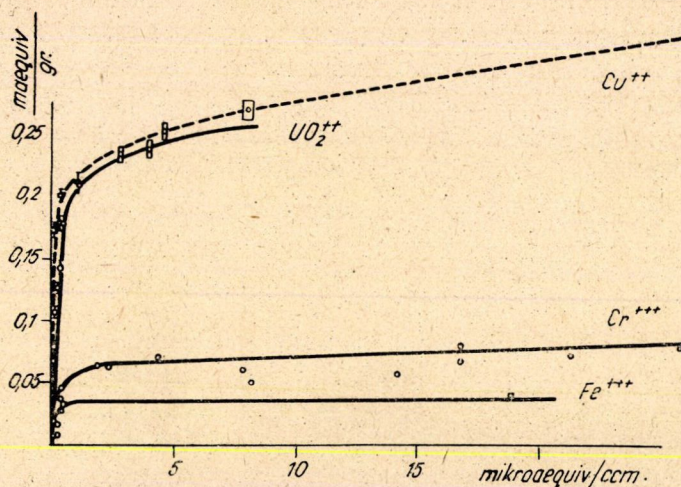
Ennek a törvényszerűségnek felismerése rendkívül fontosnak látszik, mert bár az ismert U előfordulások közül ez a típus aránylag kis koncentrációjú, mégis ebből a típusból gyakorlatilag szinte végtelen mennyiségek ismeretesek és ezek képviselik az emberiség jövő atomenergia tartalékát arra az időre, ha a jelenleg teljes erővel bányászott nagyobb koncentrációjú, de kis mennyiségű ércek kimerülnek. A gazdaságos kitermelhetőség lehetőségét a feldúsulás módjának tudományos felderítése feltétlenül megkönnyíti. Éppen ez a mi kutató munkánk gyakorlati célja.



6. ábra. A p_H befolyása az U -humusz adszorpciós izotermára.
(Szabó Ilona vizsgálata.)

A következőkben vessük alá szigorú kritikának a *Langmuir* egyenlet alkalmazását erre a jelenségre. Hangsúlyozni kívánom, hogy az elméletet csupán formai analógiaként alkalmaztam az empirikusan kétségtelenül észlelhető jelenség numerikus kezelésére. Felhasználtam a véges és jól mérhető adszorpciós kapacitást és a reverzibilitás feltételét. Nem tettem azonban semmiféle feltevést azon erők természetére, amelyek az U -t a humusz részecskéhez kötik. Jobb szakkifejezés híján adszorpcióról beszéltem anélkül azonban, hogy ezalatt közelebbi meghatározást értettem volna, azaz pl. az ún. „fizikai adszorpciót“, ami többnyire *Van der Waals* erőkre vezethető vissza, vagy „kémiai adszorpciót“ ami esetleg kémiai vegyérték kötéssel való megkötésre vonatkozna. Fiziko-kémikusok talán a kemoszorpció kifejezést használták volna. Kétségtelen, hogy a természeti jelenség maga a *Langmuir* elmélet analógiájára bevezetett formulával nagyon jól interpretálható. Próbáljunk most közelebbit a megkötés természetére megállapítani. Már az adszorpciós izoterma felvétele úgy történt, hogy az U -t a humuszból savval szabadítottuk fel utólag. Feltevésünk szerint ilyenkor H ion kerül az uranyl ion helyére, az utóbbi vizes

oldatba kerül. Szabó Ilona tanársegéd munkatársam vizsgálatokat végzett a p_H -nak az adszorpciós izotermára való hatására. Megállapította azt, hogy csökkenő p_H -nál, tehát növekvő H ion koncentrációnál csökken az egyensúlyi állandó az U -val szemben. (6. ábra). Itt nyilvánvaló, hogy kevert adszorpcióról van szó, az egyensúlyban ilyenkor kétféle kation is résztvesz és a telíthető helyek számának egy részét a jóval nagyobb koncentrációban jelenlévő H



7. ábra. Különböző kationok adszorpciója humuszon.
(Szabó Ilona vizsgálatai.)

ionok foglalják le dinamikus egyensúlyban. A kötés az U megkötése szempontjából tehát határozottan úgy viselkedik, mint egy ion kicserélő kötés, amelyet különben humusz esetén a kisebb atomsúlyú kationoknál már régebben megállapítottak [6], [7].

Nem akarom most nem kémikusokból álló hallgatóságomat a humuszsav még nem teljesen tisztázott kémiai szerkezetével terhelni, csak annyit jegyzek meg, hogy a humusz-kolloidok savas karakterüket a szilárd poliaromás vázon lévő savanyú gyököktől ($-COOH$), fenol- OH stb. nyerik. E csoportokról a H^+ -ion, — bár igen kis disszociációs állandóval — ledisszociál és a visszamaradó humusz-kolloid részecske negatív elektromos töltésű marad. A $+$ kationok valószínűleg ionkötéssel kapcsolódnak a humuszsavra, vagy pedig csak lazább elektromos kapcsolat jön létre.

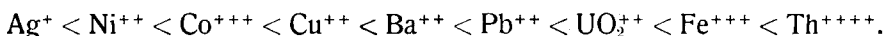
Az elmélet kiterjesztése más kationokra. Megvizsgáltuk azt, hogy más kationok is képesek-e az U -t a humuszból lecserélni. Megállapítottuk, hogy pl. a 4 vegyértékű Th , vagy a 3 vegyértékű Lanthán, az U -t kiszorítják a humusz telíthető helyeiről.

Simonyi Ágnes vegyész-növendék 1952-ben készített egyetemi pályamunkájában a lignit adszorpciós kation megkötő képességét vizsgálta. Azt találta, hogy az ion átmérő és az adszorpciós kapacitás között nincs semmi

törvényszerű összefüggés. Az adott mennyiségű humuszra adszorbeálódó ionok számát tehát nem az ionok átmérője, azaz az általuk elfoglalt férőhely szabja meg. Másrészt azt találta, hogy az adszorbeált anyag mennyisége a növekvő egyenértéksúllyal monoton nő, bár egyes ionok (pl. Ag) erős kiugrást mutattak.

Szabó Ilona ugyanazon humusz preparátumon összehasonlította az uranyl, cupri, ferri és cobalti ionok adszorpciós izotermáit (7. ábra). Azt találta, hogy a két vegyértékű uranyl és réz ionokból a humusz egymással kb. kémiaiilag ekvivalens mennyiségeket köt meg. Ha a függőleges tengelyre az adszorbeált mennyiséget mindjárt milliekvivalens mennyiségekben tüntetjük fel, akkor a két görbe telítési határa ugyanaz. Érdekes azonban az, hogy ugyanakkor a 3 vegyértékű vas és kobalt ionból adszorbeált ionok egymás között nem ekvivalensek, de az uránból adszorbeált mennyiséggel sem ekvivalensek. Ennek okát ma még nem tudjuk. Ez lehet hidrolízis, vagy az, hogy ezen ionok a könnyen oxidálható humusszal valami oxi-redox rendszert képeznek. Mint érdekességet megemlítem, hogy egy lignitből készült humusz preparátum esetén *Szabó Ilona* részleges irreverzibilitást is észlelt. A megkötött U egy része nem szabadult fel 1%-os sósav hatására.

Kovács Ádám tanárjelölt demonstrátor humusz preparátumból készített kation adszorpciós oszlopon ionkicszerelő kísérleteket végzett annak megállapítására, hogy két kation összehasonlításakor melyiket köti erősebben ugyanaz a humusz preparátum. Amint várható volt, azt észlelte, hogy a megkötés erőssége (egyensúlyi állandó) elsősorban az ion vegyértékétől függ, tehát a legmagasabb vegyértékű kationoknál a legerősebb. Néhány azonos vegyértékű kation összehasonlításakor a nagyobb atomsúlyú kationok megkötése az erősebb. Ezen előzetes tájékozódó vizsgálatnak szánt és egyetemi pályadíjat nyert munkában megvizsgált néhány kationra a következő adszorpciós sorrendet találta:



Lehetséges, hogy fogunk olyan kationokat találni, amelyek kiugranak a sorból. Ez esetben közvetlen ion kötésre lehet gondolni.

E vizsgálatok megerősítették azt a feltevésemet, hogy a fentebb megállapított adszorpciós geokémiai törvény nemcsak uránra vonatkozik, hanem sokkal általánosabb érvényű. Nyilvánvaló, hogy a humusz tengervízből nemcsak a rendkívül nagy hígítású U-t képes feldúsítani, hanem más igen nagy hígításban jelenlévő kationokat is. A fenti ismeretek alapján nyilvánvalóan elsősorban a magas (két vagy több) vegyértékű és főleg a nagy atomsúlyú kationokat dúsítja fel ilyen nagy arányban. *Goldschmidt* és munkatársai kutatásai nyomán [13] régen ismeretes, hogy a biolitek valóban tartalmaznak nagy atomsúlyú és magas vegyértékű kationokat nyomokban, azaz kb. hasonló koncentrációban mint az U. (Nyomelemek.) Ezek koncentrációja szintén a tonnánként 100—1000 g körüli nagyságrendben (0,01%—0,1%) mozog. Mint ilyenek általánosan ismertek pl. a következők: vanádium, nikkel, réz,

kobalt, molibdén, ólom, króm stb. Ilyen nyomelem előfordulások a hazai barnaköszekben is ismeretesek. Ide vonatkozóan kiterjedt és nagyértékű analitikai vizsgálatok vannak folyamatban, különösen *Szádeczky Kardoss Elemér* [14] akadémikus és *dr. Földvári Aladárné* részéről. Valószínűnek tartom, hogy ha nem is minden nagy atomsúlyú és magas vegyértékű kation feldúsulása vezethető vissza az U-hoz hasonlóan humuszsavon történő adszorpcióra, azonban legalább is egy részükre ez a talált törvény kiterjeszhető, általánosítható lesz.

Megbízásomból *Almássy Gyula* vegyész, tudományos munkatársam analitikai vizsgálatokat végzett a hazai U-tartalmú barnakösznek elegy részein U és néhány más nagy atomsúlyú kation (Mo, V, Ti) tartalom együttes előfordulása szempontjából. E vizsgálatairól kandidátusi értekezésében számol be. Analízisei szintén megerősíteni látszanak a fenti hipotézist, ill. törvényszerűséget. Bár a hazai kösznek az adszorpció megtörténte óta sok millió éven át különböző hatásoknak lehettek alávetve, mégis az U-ra és vele együtt megvizsgált néhány más kationra is a szétválasztott frakciók analíziseinek eredményei mindenben alátámasztják a fenti adszorpciós hipotézist.

Ezzel csak futólag említettem meg az utóbbi években végzett munkánk tulajdonképpeni sokkal nagyobb és fontosabb részét. Sajnos, minthogy az utóbbi vizsgálatok mind a gyakorlati kinyerés megteremtésének lehetősége felé irányulnak, ezekről részletesebben nem számolhatok be.

Befejezésül annak a reményemnek adok kifejezést, hogy munkánk nemcsak a természet megismeréséhez járult hozzá egy új és fontos geokémiai törvényszerűség felismerésével, hanem a magyar népgazdaság jövő fejlődése szempontjából sem érdektelen. Azt hiszem, hogy a barnakösznek, amelyeket jelenleg csupán fűtőanyagként használunk fel, a jövőben nemcsak az atomenergia szempontjából oly fontos fém, az urán egyelőre egyetlen forrását, hanem más értékes ipari fémek jelentős forrását fogják képezni. Itt és eddig nem közzétett vizsgálataink azt a reményt keltik, hogy ezen értékes anyagok kivonása megvalósítható lesz és a kivonás technikai megoldását éppen ezen elméleti vizsgálatok könnyítik meg.

IRODALOM

- [1] Szalay S.: Magyar Áll. Földtani Int. évi jelentése, 1948. B. 5—21.
- [2] Szalay S. és Földvári Aladár: MTA III. Oszt. Közl. I. köt. 1. 60—72. 1950.
- [3] Szalay S.: MTA VI. oszt. (Műszaki) Közl. V. köt. 3. szám 167—185. 1951.
- [4] Szalay S.: Hung. Geol. Acta, 1954. Tom. II. Fasc. 3—4, p. 299—311.
- [5] Selman A. Waksman: Humus. (Baltimore 1938) 294—298.
- [6] Selman A. Waksman: Humus. (Baltimore 1938) 313—323.
- [7] Selman A. Waksman: Humus. (Baltimore 1938) 322—323.
- [8] K. Rankama, Th. G. Sahama: Geochemistry. (Chicago, 1950.) 226.
- [9] K. Rankama, Th. G. Sahama: Geochemistry. (Chicago, 1950.) 290.

- [10] E. Föyn, B. Karlík, H. Petterson, E. Röna: The radioactivity of seawater. Göteborgs Kgl. Vetenskaps Vitterhetssammhäll. Handl. Bd. 6, No. 12.
- [11] E. Föyn, B. Karlík, H. Petterson, E. Röna: Nature, 143, 245—246. (1939).
- [12] D. C. Stuart, W. C. Bentley: Nucl. Sci. Abstracts, Vol. 8, 156, (1954).
- [13] K. Rankama, Th. G. Sahama: Geochemistry (Chicago, 1950) 331—332.
- [14] Szádeczky-Kardoss Elemér és Földvári Aladárné: Geokémiai vizsgálatok magyarországi kőszeken, Földtani Közlöny 1954. (Sajtó alatt).

*Debreceni Tudományegyetem
Kísérleti Fizikai Intézete.*

HOZZÁSZÓLÁS

SZÁDECZKY-KARDOSS ELEMÉR r. tag:

Szalay Sándor lev. tag a kőszenek urán-tartalmára vonatkozó vizsgálatainak két év előtti akadémiai földtani főbizottsági előadásában bemutatott eredményeivel tisztázta annak az általa megállapított nagy jelentőségű ténynek geokémiai vonatkozásait, hogy az uránt a humuszanyagok adszorpciója köti meg a kőszenek és a rokon kőzetek számára.

Az azóta elért itt előadott értékes új eredményei két csoportba foglalhatók. Az egyik az, hogy az U és Th adszorpciója a humuszanyagokon főleg monomolekuláris ill. monoionos réteg alakjában történik és a Langmuir-féle adszorpciós izotermákhoz hasonló formulával számítható. Itt külön kiemelendő az adszorpciós állandó meghatározásának szellemes új eljárása. A másik annak vizsgálata, hogy mily mértékben történik hasonló adszorpció más nagy vegyértékű és nagy atomsúlyú elemek esetében. Mindkettőhöz szeretnék új szempontot felvetni.

Szalay professzor vizsgálatai szerint az U és Th-t a lerakó közegben, ti. a tőzegláp, vagy a tenger vizében, ill. annak fenekén jelenlévő humuszanyag köti meg. A tengeri üledékekre nézve meggyőzően kimutatta, hogy azok átlagos U-tartalma mennyiségileg is megfelel a tengervíz átlagos U-tartalmából és humusz-tartalmából az adszorpciós izoterma alapján számítható értéknek. A tengervízi humuszos, túlnyomóan többnyire agyagos üledék tömege a lerakódás után csak kis mértékben, csekély vízvesztéssel változik meg. Az üledék összes tömege és U-tartalma közti arány tehát a lerakódás utáni közzettéformálódási (diagenetikus) és epigenetikus folyamatok által lényegesen nem változik meg.

Nem így a kőszeneket adó tőzeg. A tőzeg az összes többi üledéktől eltérően lerakódása után, barna-, majd feketekőszénné változása közben, tömegének túlnyomó részét elveszti. Elveszti ti. egyrészt az eredeti tőzegnek akár 90 %-át is kitevő víz-tartalmának jelentékeny részét, másrészt pedig a szerves vegyületek alkotórészeinek, elsősorban a C, H, O főlemeinek is egy jelentékeny részét. Az eredeti növényi vegyületek ui. jelentékeny részben folyékony és gáz halmazállapotú oxidációs termékekre bomlanak el, amelyek a visszamaradó szilárd kőzetből a vízzel együtt túlnyomóan eltávoznak, kioldódnak. Ez a rendkívül nagy víz- és C, H, O-veszteség viszonylagos dúsulást okoz a nem oldódó anyagokban. Minthogy az eredeti tőzeg-anyag mintegy 1/7-ére, — a növényi anyagra számítva még kisebbre — zsugorodik a zsír-kőszén állapotú feketekőszén-jelleg eléréséig, ezért a ki nem oldódó anyagok

epigenetikus dúsulása mintegy 7—10-szeres nagyságrendűre tehető. *Földvári Aladárné Vogl M.*-val 24 nyomelemnek a kőszén- és tőzegbeli előfordulására nézve végzett vizsgálataink szerint azok dúsulása valóban a kis eredeti kiindulási koncentráció utólagos epigenetikus, a tőzeg anyagvesztéséhez kapcsolódó kiválogatásának eredménye.

Ez az epigenetikus dúsulás nagyságrendileg nem áll távol a Th—U-dúsulásának a földkéreg átlagos Th—U-tartalmához viszonyított 4—25-szörös értékéhez, annak középértéke mintegy felére tehető. Meg kell különböztetni tehát a *Szalay* professzor által kimutatott lerakódás közbeni adszorptív hatású U—Th megkötést és az utólagos epigenetikus viszonylagos U—Th dúsulás lehetőségét.

A kérdés tehát az, hogy a még lényegesen át nem alakult tőzegenek átlagos U—Th-tartalma nagyságrendileg megegyezik-e a hasonló eredetű kőszének U—Th-tartalmával, vagy nem. Ha a tőzeg U—Th-tartalma lényegileg megegyezik a kőszénékével, vagy, — ami egyáltalán nem valószínű — esetleg annál is nagyobb, ez csak úgy lehetséges, ha a tőzeg saját tömegének többszörösét kitevő víz és oxidációs termék vesztesége mellett hasonló nagyságrendű veszteséget szenved U- ill. Th-ban is. Ez esetben az átalakuló tőzeg és barnakőszén környezete számára a földtani idők folyamán jelentékeny mennyiségű radioaktív anyagot szolgáltatna, valóságos U-forrásként viselkedne. Ez az eltávozó U-mennyiség feltételezhetőleg főleg a hasadékok, törések mentén kerülne elvezetésre és így a földtani törésvonalak, vetők ismert nagyobb radioaktivitásának egyik forrása lehetne.

Ha viszont a tőzeg U—Th-tartalma nagyságrendileg kisebb, mint a hasonló tőzegekből keletkezett kőszénéké, — és ezt látjuk valószínűbbnek — úgy a kőszénbeli U és Th dúsulásának kétféle tényezője van: a *Szalay*-féle humuszkolloid általi adszorpció a kőzetanyag lerakódásakor és az utólagos epigenetikus dúsulás a tőzegesedés — szénülés közben. Ennek megfelelően korlátozandó lenne a tétel, hogy a biolitok feldúsuló U-tartalmának oka az U adszorpciója a tengervízből a humuszsav tartalmukon.

Az első esetben (tőzeg és kőszén hasonló U—Th-tartalommal) feltételezhető, hogy az U—Th-anyag főleg a humuszsavakhoz kötődik, nem pedig a humuszsavakból kőszénre alakulás közben keletkező huminanyagokhoz. A második esetben (a kőszén U—Th-tartalma nagyobb a tőzegénél) az eredetileg adszorptív a humuszsavakhoz kötött U és Th később a humuszsavakból keletkező, de többé COOH csoportokat nem tartalmazó, nem savtermészetű huminanyagokban is valószínűleg kémiai, ionosan vagy kovalensen megkötődik. Ezt a főleg huminanyagokból álló feketekőszének sokszor jelentékeny U—Th-tartalma valószínűsíti is. Ezzel kapcsolatban továbbmenőleg érdekes lenne antracitanyagok urán-tartalmának meghatározásával megállapítani, vajon ezekben a grafit-rétegrácsának megközelítésével az U-tartalom nem csökken-e lényegesen, beépíthető-e az urán a grafit-rétegrácsos szerkezetbe. Itt nem részletezhető geokémiai megfontolásaink szerint ez kevésbé valószínű.

Szalay professzor eredményeinek másik csoportja a Th- és U-on kívül más nagy vegyértékű, nehéz kationok humusz általi megkötésének lehetőségére vonatkozik. Ilyen elemekként elsősorban a Co, Ni, Mo, W, Pb, Sn, Cr, V stb. jöhetnek számításba. Ezek kőszénbeli dúsulásának mértéke a földkéreg átlagához képest hasonló nagyságrendű — többnyire 6—10—20-szoros — mint az U- és Th-é. *Földvárinéval* végzett vizsgálataink alapján valószínűnek

látszik, hogy az ilyen elemek többnyire viszonylag kisebb mértékben kötődnek meg a lerakódáskor adszorptíve a tőzegek humuszanyaga által. Bizonyos nyomelemnyi mennyiségben ui. többnyire megjelennek már az eredeti növényi anyagban is és részben ez a mennyiség dúsul fel szelektíve a későbbi epigenetikus közetátalakulások során. Itt tehát a lerakódáskori adszorpciónak részben kisebb szerepe lehet. Ezt mutatja egyébként a Szalay által közölt adszorpciós sorozat is, mely szerint Pb, Ba, Cu, Co³, Ni, Ag kevésbé erősen kötődnek meg, mint a Th és az (UO₂) ionok és csak a ferri-ion adszorpciója mutatkozott az uranil és thórium-ion közti értékűnek. A ferri-ion azonban a tőzegvizek kis redoxpotenciálú közegében csak elenyésző mennyiségben fordulhat elő a ferro-ionhoz képest.

Ez a megállapítás természetesen nem jelenti Szalaynak a humuszanyagok nehéz-kation megkötő-képességére vonatkozó elvi levezetésének kétségbevonását, csak annak gyakorlati hatályosságát érinti némileg a kőszénbeli dúsulás tekintetében.

Végül kiemelni szeretném, hogy elméletileg és gyakorlatilag igen figyelemreméltó az a Szalay professzor tanulmányában csak mellékesként felemlített megállapítás is, hogy az oxidált humuszsav az uránt kevésbé adszorbeálja. Anélkül, hogy ennek a kérdésnek vonatkozásaira itt rátérnék, megjegyzem, hogy e kérdéssel is érdemes lenne részletesebben foglalkozni.

Kívánom, hogy Szalay professzor vonatkozó vizsgálatait továbbra is sok szép eredmény koronázza és ezek a vizsgálatok az uránnak és esetleg egyéb nehéz fémeknek a kőszénből történő gyakorlati kinyerése óriási jelentőségű kérdésének megoldását is elősegítsék.

Szalay Sándor válasza után érdekes és értékes eszmecsere alakult ki, amelynek során felszólaltak Sarkadi János, Hargittai László, Bárany Mihály, Kántor Károlyné és Gyulai Zoltán.