

# AZ URÁN Migráció Hidrotermális Feltételei és a Szurokércs-genezis

Dr. KISS JÁNOS\*

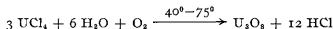
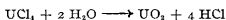
(III. táblával)

**Összefoglalás:** Az urán vándorlása üledékes geofázisban karbonátos és egyéb komplex anionos együttesben történik, ezek adott geokémiai környezetben (pl. szerves-reduktív közeg) stagnálni, majd kicsapódni kényszerülnek. A magmás szakasz uránmigrációjára és dúsulási körülményeire nézve ez idő szerint nincs támpontunk. A franciaországi U-telegek elemeinek társulása olyan geokémiai összefüggéseket mutat, melyek a magmás geofázis U-vándorlásának és akkumulálásának új megvilágítást adnak.

Az érctelep és a mellékkőzet állandó fluor- és klórtartalma arra utal, hogy az urán a hidrotermális oldatokban klorid-, ill. fluoridkötésben vándorolt, ahol adott pt-között az urán-fluorid-klorid ionokra disszociált, majd elbomlott és oxidos uránvegyületbe ment át; az így keletkező fluor-, ill. sósav pedig a mellékkőzet ásványos összetételét változtatja meg, ami albitosodással, szodalitosodással, a gránitnak bizonyos fokú deszilifikációjával jár.

Laboratóriumi vizsgálataink során az  $UCl_4$ ,  $UCl_3$  és  $UO_2Cl_2$  oldatoknak viselkedését tanulmányozva kiderült, hogy olyan természetes körülmények között, ahol ma a primér U-érceket találjuk, az U-haloidok már az epihidrotermák hőtartományában szurokércs ( $U_3O_8$  és  $U_3O_8 \cdot x H_2O$ ) alakulhatnak át.

A folyamat átalakulási mozzanatai (szakaszai) a következők:



A keletkező termékeknek ( $UO_2$ ,  $U_3O_8 \cdot x H_2O$ ) jelenlétét az ércmikroszkópi és röntgen-elemzések is igazolták. A hidrotermális szakaszban az U mozgása tehát fluoridok-kloridok közegben és alárendeltebben komplex ionok társaságában történik, minek során az U-érctelepnek három típusa jöhet létre. Ezek mindegyikét jól definiálható elem- és ásvány-együttes jellemzi:

a) Fluoros típus: szurokércsrel, szulfidkísérővel, fluorittal, barittal és intenzív kovakiválással.

b) Klóros típus: gyakori uránkorommal (parapechblende), kevesebb szurokércsrel fluorit nélkül, alárendeltebb kovásodással és szulfidkiválásokkal. A kalcit átfutó ásvány.

c) Komplex ionokhoz kötött U-vegyületek alakjában.

Az uránátok (pl. autunit, torbernit) nemcsak deszcendens módon, hanem a hidrotermális folyamatokat bezáró szakaszban felszálló oldatokból is keletkezhetnek.

## Bevezetés

Az uránérctelepek intenzív kutatása és az uránásványok részletes vizsgálata szorosan összefügg az urán egyre növekvő gyakorlati jelentőségével. Természetes körülmények között az uránnak főleg oxidos alakjait találjuk gyakorlatilag is érdemes feldúsulásban, melyek statisztikusan is túlsúlyban vannak a többi uránásványhoz (U-foszfátokhoz pl. autunit, U-vanadátokhoz pl. carnotit és egyéb komplex sókhoz pl. schrokingerit) képest. Egyes érctelepeken az urán komplex sói ugyan lokális jelleggel feldúsulhatnak (Colorado), de általában a magmás és az üledékes geofázisban az uránt uralkodóan az uraninit-szurokércs-uránkorom képviselik.

Az üledékes geofázis uránmigrációjával számos irodalmi adat foglalkozik, a magmás geofázis körülményeire legfeljebb csak egyes utalásokkal és feltételezésekkel találkozunk. R. P. R a f a l s k i j [13] az urán vegyértékének szerepét vizsgálva kimutatja,

\* Előadta a Földtani Társulat Mecseki Csoportja 1961. IX. 22-i szakülésén. Kézirat lezárva 1963.

hogy a hidrotermális oldatokban főleg hatos vegyértékű, ahol az  $U^6-U^4$  átalakulásában és kicsapódásában a jelenlevő kén és egyéb elemek játszanak nagy szerepet. A vizsgálatok rámutatnak az uranilók nagyobb oldhatóságára, de feltehetően a négyvegyértékű uránionok migrálása is lehetséges, amely a szurokérc képződéséhez közelebb áll, mintha csak kizárólagosan  $U^{6+}$ -ionok lennének jelen. Az uránionok vándorlását D. L. Everhart [2] az urángéológia egyik legfontosabb és ez idő szerint megoldatlan kérdésének tartja. Az üledékes geofázisban az U-migrációja és kicsapódása túlnyomó részben uranylkarbonát, uranyl-pirofoszfát összetételű oldatban történik, amiből az urán kiválását a migráció sebessége, a  $p_H$ , ill. redoxviszonyok és a környezet egyéb kémiai-fizikai tényezői szabják meg. A magmás geofázist illetően semmi irodalmi adat vagy megállapítás nincsen. A kérdés megközelítése céljából feladatul tűztük ki ennek tanulmányozását és laboratóriumi vizsgálatát.

Az  $UO_2-U_3O_8$  mesterséges előállítás a múlt század elejére nyúlik vissza, s már 1824-től kezdve a kérdéssel foglalkozó több irodalmi adattal találkozunk. Ezek szerint az  $UO_2$ -alak megfelelő laboratóriumi feltételek között előállítható: Ebelman [1824]  $NaUO_4$ -ból redukcióval; Wöhler [1824]  $(NH_4)_2UCl_4$  és HCl keverékéből elpárolgatással; Oecksner [1908]  $UO_3 \cdot H_2O$ -ból hidrogén-redukcióval; Orfvedson [1924]  $KUO_2Cl_2$ -ből hidrogén-redukcióval; Ipatieff — Mocerutster [1930]  $UO_2/NO_{3/2}$ -ből hidrogénes közegben állította elő. Katz és Rabinovich [1951] megállapítja, hogy egynéhány uraniló termikus lebomlása során, ill. hidrogénes redukcióval  $UO_2$  keletkezett:  $UO_2Br_2 \rightarrow UO_2 + Br_2$ . Gruner viszont az uranilókból  $H_2S$ , ill. szerves redukáló szerek hatására  $50-215^\circ C$  között állította azt elő. Újabban Sidorov, G. P. — Rafalskij, R. P. uranylszulfátból zárt rendszerben  $300^\circ C$ -on sajátalakú (100), (111) alakegyüttessel jól fejlett  $UO_2$ -kristályokat nyert.

#### A szurokérc ( $U_3O_8$ ) képződése

Vizsgálataink során főleg arra a kérdésre kívánunk feleletet adni, milyen ércföldtani-geokémiai körülmények között történik az urán vándorlása és milyen feltételek szabják meg az urán dúsulását, oldatból való kiválását, azaz melyek a hidrotermális uránérctelep kialakulásának feltételei? A kiindulás alapjául a franciaországi elsődleges uránérctelepek helyszíni bejárása és tanulmányozása szolgált. Ennek során egynéhány jellegzetes, ez idő szerint még nem tanulmányozott összefüggés volt megállapítható, egyrészt az uránásványok, majd az U-mentes ásványtársulás mennyiségi és szöveti eloszlása, valamint az uránérctelepet állandóan kísérő elemek között. A francia kutatók (Geoffroy — Sarcia, Carrat, M., Rouboult, M.) főleg az ércesedés és az „episzienites” jelleg, valamint az albitosodás és hematitosodás kapcsolatára figyeltek fel anélkül, hogy ennek magmáföldtani, geokémiai okát közelebbről vizsgálták volna. Ha az anyakőzet és az ércesedés összefüggését vizsgáljuk, a hidrotermális U-érctelepek kevés kivétellel (pl. a Bi-Co-Ni-formáció egy része) muszkovit-gránitban, kéticsillámú gránitban és ezek alkáliákban gazdagabb részelejeiben helyezkednek el Franciaországban (Vendée, Massif Central), Spanyolországban, Portugáliában. De kőzetkémiailag hasonlóak az USA-i, kanadai monzonitos-szienites (Boulder-batolit) tömegek uránércintéses dúsulásai is.

A franciaországi primér U-telepek hálózatos-eres, vagy hintett-szört megjelenésűek, s rendszerint határozott törérendszerben, morzsolt övben alakultak ki, törvényszerűen mindig a fiatalabb gránit-intrúzióban (muszkovit-gránitban, kéticsillámú gránitban) intramagmásan. Az idős gránit ércmentes, legfeljebb ennek redoképeiben másodlagos U-ásványhintések keletkeztek. A gránit metamorf köpenyébe az ércesedés már

nem jutott fel, legfeljebb csak az esetben, ha az U-érc az említettnél nagyobb hőtartományban (pl. Bi-Co-Ni-formációban) jött létre.

Az idősebb intrúzió biotitgránitja túlnyomó részben töredezett, mállott, kaolino-sodott „hidrogránit” (pl. Bretagne, Vendée, M. Central). Mikroszkópos vizsgálatok szerint ez a gránit rendszerint granodioritos, diorithoz közeledő jellegekkel. Biotitja pleokróos udvaroktól erősen foltos, a körvonalak a mállás során elmosódtak, esetenként csak a kis cirkonkristály jelzi ez udvarok egykori jelenlétét. Statisztikus összehasonlítás és műszeres mérés alapján az idős gránit színes elegyrészeinek, valamint az alapkőzet átlagának is jelentősen nagyobb sugárzóértéke (U + Th) van, mint a fiatalabb gránitnak (a telérek urántartalmát figyelmen kívül hagyva). Felvetődik a kérdés, vajon miért a fiatalabb gránitintrúzió az érc bezáró kőzete? Geokémiai szükségyszerűség determinálta-e az urán és a muszkovit-gránit vagy a kétszillámú gránit kapcsolatát? Mélyszerkezeti tényezőkre vezethető-e vissza a fiatalabb gránitintrúzió uránércesedése, vagy lokális adottságok eredményezték-e? A fiatal gránit uránfeldúsulását kétféle eredettel magyarázhatjuk:

- a) az idős gránit eredeti U-tartalmának laterál-szekréción mobilizálása révén,
- b) a fiatalabb muszkovit-gránit- és kétszillámú-gránit-magma eredeti U-Th tartalmával.

Az idős gránitnak erősen mállott, egészen a „hidrogránittá” változott állapota, továbbá a fiatal gránittal való szoros kapcsolata a S z á d e c k y -féle transzvizaporizáció tényét tárja elénk: az idős gránit egyes elemei mobilizálódtak, továbbmozogtak, ami a fiatalabb gránitintrúzió bizonyos fokú alkati, közetkémiai átváltozását „átcsoportosulását” idézte elő. A két gránitintrúzió közötti leglényegesebb különbség az ásványok aniontartalmában mutatkozik. Az idősebb gránit fő anionja az oxigén, a fiatal gránit pedig az oxigénanion mellett klórt és fluort is tartalmaz. Az utóbbiak közismerten a legkönnyebben mozgó, illékony társlemek, melyek az alkáli kőzetek létrejöttében is jelentős szerephez jutnak.

A muszkovit-gránit és a kétszillámú-gránit „episzizenesedésben”, albitosodásban, szodalitosodásban megnyilvánuló átalakulása, ásványos és közet szöveti átrendeződése szoros összefüggésben áll a gránitintrúzió U-ércfeldúsulásával, és szükségzerű kísérője az urán akkumulációjának. Kiindulva az uránérc-telemek kísérő elemeinek társulásából, lényegileg 3 típus különböztethető meg.

1. Fluoros típus: Jellemzője a fluor állandó jelenléte, fluorit (kőzetelegyrészként), fluorapatit alakban, továbbá a szulfidkísérők.

Ásványparagenezise: a) szurokérc, uránkorom (pechblende II), b)  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ , c)  $\text{CaF}_2$  (antozonit),  $\text{BaSO}_4$ , opál, kalcedon, füstkvarc.

2. Klóros típus: Az „anyakőzet” Cl-t tartalma főképp szodalitban, klórapatitban (s kőzet pórusaiban, litoklázisaiban migráló víz is klórtartalmú).

Ásványgenezise: a) uránkorom, uránszurokérc, b) kevés szulfidásvány (pl. pirit) c) kvarc, füstkvarc, opál, kalcedon, d) kalcit és egyéb karbonátok.

3. Foszfátos, karbonátos típus: Az uránt komplex-ionokhoz kapcsoltn tartalmazza az előző két típust lezáró szakasz terméke, de általánosságban az epigén (oxidációs) övben, vagy az üledékes geofázisban fejlődik ki.

Ásványai: U-foszfátok, vanadátok, szurokérccel vagy a nélkül.

Beosztásunk nemcsak a tanulmányozott franciaországi elsődleges uránérc-telemekre érvényes, vonatkozik ez a mezo-epitermális ötelemes (Bi-Co-Ni-Ag-U) formáció-ra is azzal, hogy itt a fluoros és karbonátos, ill. a klóros-karbonátos típus egybekapcsolódásáról lehet szó, Co, Ni, Bi, Ag, Mo-elemek helyi felszaporodásáról és perimagmás kialakulásáról. Ilyenek pl. a witticheni, schneebergi, richseldorfi, jachimovi, cornwalli, nagymedve-tői kifejlődések.

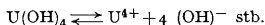
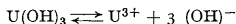
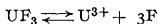
A fluor-, klór-elemek, a karbonát és más komplex-anionok állandó jelenlétéből feltételezhető, hogy közöttük és az urán között szoros a genetikai kapcsolat, az urán-aszcendens és laterálisan deszcendens mozgósítása ezek segítségével történhetett.

Az  $U^{6+}$ -nak karbonátos kötésű vándorlása jól tanulmányozott, s az üledékes geofázisban már tisztázott folyamat. A magmás geofázisú urán vándorlása főleg feltételezéseken alapul, s e kérdéssel foglalkozó amerikai kutatók itt is karbonátos közeget tételeznek fel.

A franciaországi uránérctelepek elemei társulásában mutatkozó összefüggések geokémiai törvényszerűség érvényével hatnak, s vonatkoztathatók nemcsak az európai, hanem Földünk egyéb magmás uránérctelepeire is. Vizsgálataink nem valami különálló rendszer felállítását célozzák, hanem a természetes megfigyelésből kiindulva, laboratóriumi vizsgálatok adatait felhasználva megkíséreljük a hidrotermális U-dúsulás körülményeit közelebbről megvilágítani.

Az uránérctelepek kísérő elemeinek jelenléte az uránnak a) uránfluoridok, b) uránkloridok, c) uránhidrokarbonátok, d) uránhidrofoszfátok stb. alakban történt vándorlását jelzi. Legnagyobb szerepet az első két kapcsolat játssza.

Az urán halogenidjeit olyan fiziko-kémiai sajátosságok jellemzik, hogy egész kis (epihidrotermás) hőmérsékleti tartományban közepes nyomás,  $p_H$  és kis oxidációs fok esetén is már metastabil vegyületek jöhetnek létre, ezek könnyen disszociálnak, majd elbomlanak. A hidrotermális oldatok főleg  $UCl_4$ ,  $UCl_5$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $UF_3$ ,  $UO_2F_2$ ,  $UF_6$  és alárendeltebben U-hidrokarbonát, U-pirofoszfát-ionokat tartalmaznak, ezekben könnyen reverzibilis ionizációk mennek végbe, de bizonyos geokémiai körülmények között irreverzibilissé válhatnak.



A felsorolt haloidok disszociációja során in statu nascendi fluorsav (HF) képződik, amely a környező kőzet pl. a gránit elegyrészeit átjárja, oldja, s egyes elemek mobilizálódhatnak. Ebben a környezetben a Ca, Mg, K, Na a legkönnyebben mobilizálható elemek, közülük a Ca oldhatatlan  $CaF_2$ -á alakul, míg a  $K^+$  és a  $Na^+$  egy része vízben oldódó fluorid alakban továvándorol. A nátrium, amely adott pt-tartományban az ortoklász káliumjával könnyen helyet cserél, albit alakban megreked. Ennek eredménye a gránit albitosodása, ill. a muszkovitgránit, kétc sillámú gránit „episzienitté” válása. A gránit deszilizifikálásával egyidőben oldatba került kovasav telérekben koncentrálnak. Mikroszkópos megfigyelések szerint elsőnek a savanyú plagioklász, ezt követően a peritites ortoklász, majd az ortoklász alakul át albittá oly módon, hogy azokat az albit burokként övezi, vagy alig észrevehető átmenettel csatlakozik hozzájuk. A másodlagos kvarc a földpátok hasadási felületei mentén, avagy azok peremén válik ki.

Az uránkloridok hasonlóan, de kevésbé illékonyan viselkednek, mint pl. az  $UF_6$ . Az U-kloridok a fluoridokhoz hasonló változásokat idézhetnek elő, azzal a különbséggel, hogy csereakció során keletkező alkáli- és földfémek (pl.  $Ca^{++}$ ) kloridjai vízben jól oldódó vegyületek, s a  $Na^+$  egy részének kivételével eltávoznak.

A Na egy része nemcsak albit alakjában, hanem az oldatokban levő kloriddal együtt a kőzetalkotóként rendszerint jelenlevő szodalit ( $3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$ ) alakban kötődik meg. A  $Ca^{++}$  kalciumkloridként vagy eltávozik, vagy a jelenlevő foszfátgyökkel ( $PO_4$ ) a hidrotermális folyamatot bezáró szakaszban autunit, foszforouranotil alakban, ill.

(CO<sub>3</sub>), (SO<sub>4</sub>)-anionok esetén liebigit, kalcit, gipsz ásványokként kötődik meg. Ilyen eredetűnek tekinthető a Le Chardon (Vendée) környéki U-érctelep gránitos összetételéből feltörő, nagy kloridtartalmú víz is, melynek összetétele:

Cl <sup>-</sup>	= 1550,00 mg/l.
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	= 0,00 „
CaO	= 257,60 „
MgO	= 324,00 „
(NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	= 0,10 „
2131,70 mg/l.	

A víz urántartalma 10<sup>-4</sup> mg/l is elérhet, jelezvén, hogy az U migrálása még napjainkban is tart.

Ha a franciaországi és más (pl. Portugália, Németország, USA, Kanada) primér U-telepek ásványos összetételének átlagos gyakoriságait nézzük, alábbi különbségek állnak elő:

Fluoros típus		Klóros típus	
Ásvány	Gyakoriság	Ásvány	Gyakoriság
Szurokérc (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	uralkodó ritka	Szurokérc (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	gyakori, v. ritka uralkodó
Uránkorom (parapechblende)		Uránkorom (parapechblende)	
FeS <sub>2</sub> , PbS, ZnS és egyéb szulfidok	gyakori	Szulfidok	alárendelt
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	gyakori	Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	hiányzik
Kalcit (CaCO <sub>3</sub> )	igen ritka	Kalcit (CaCO <sub>3</sub> )	gyakori
Kovácsolás	gyakori	Kovácsolás	alárendelt
Uranátok (pl. autunit, stb.)	primér módon ritka	Uranátok	gyakori
Albitosodás	jellemző	Albitosodás + szodalitosodás	jellemző

Az albit, szodalit, autunit stb. jelenléte a hidrotermális oldatoknak túlnyomólag uránkloridos migrálása mellett szól, azonban a jellemzett oldatokban az egyik vagy a másik halogén túlsúlya esetén is mindkét uránhaloidot (UF<sub>6</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub>, ill. UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>5</sub>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) is tartalmazhatja.

Az uránmigrálás harmadik változata hidrotermálisan komplexanionok jelenlétében, többnyire foszfát – pirofoszfát, karbonát, vanadát alakban megy végbe. Az ilyen uránkoncentráció azonban sohasem éri el a másik kettő (uránhalogenidek) töménységét.

A komplexionok jelenlétében az U-kloridok irreverzibilis átalakulása csökkenő vegyületpotenciálok függvényében történik a következő, mikroszkóppal is észlelhető kiválási sorrend szerint:

uranit (UO<sub>2</sub>) → szurokérc (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) → uránkorom (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).n H<sub>2</sub>O → uránvanadátok → uránfoszfátok → uránkarbonátok → uránszulfátok.

Az uránátok (pl. autunit, torbernit) tehát nem minden esetben hipergén folyamatok másodlagos termékei, hanem a hidrotermális működést lezáró szakaszban aszcendens oldatokból is képződhetnek. Az, hogy az uránérctelér legfelső övében található uránátok elsődlegesek, avagy az oxidációs öv tartozékai-e, izotóp vizsgálatokkal és nyomelemek kimutatásával minden bizonnyal eldönthető lenne. (Pl. a Th jelenléte az aszcendens eredetet, hiánya pedig epigén származását igazolná.)

Az uránérctelepek helyszíni megfigyelései helyességének és a vázolt összefüggéseknek igazolására laboratóriumi vizsgálatokat végeztünk. Kiindulásul különböző fiziko-kémiai körülmények között vizsgáltuk az uránkloridok viselkedését, mert az uránhexafluoridokhoz képest kevésbé illékonyak és kevésbé mérgezőek. Analitikailag tiszta 25 cm<sup>3</sup> cc. HCl-ben 1 gr pirimites szurokércet oldottunk fel, minek során UCl<sub>4</sub> és UCl<sub>5</sub> állt elő.

Az  $UCl_4$  sötétzöld színű, vízben jól oldódik és melegítve könnyen bomló vegyület. Sósavas kezeléskor kis mennyiségben képződő  $UO_2Cl_2$  vegyület is oldódik vízben. Az előállított  $UCl_4$ -t,  $UCl_5$ -ből 2–3 cseppet desztillált vízben megnedvesített kaolinmorzsára helyeztünk, majd szárítókemencében lassan kiszáritottuk. Azért esett a kaolinitra a választás, mert egyik leggyakoribb szurokércet kísérő telérászvány, mely a savas hidrotermák hatására a földpátok lebontási terméke gyanánt jelenik meg. A készítmény lassú melegítés hatására fokozatos változásokat jelzett, ezek közül a szabad szemmel is észrevehető jelenségeket vizsgáltuk meg közelebbről. Már  $40\text{ }^\circ\text{C}$ -tól kezdődően a kaolinmorzsa körül  $UO_2Cl_2$ -ből álló citromsárga gyűrű alakul ki, amely a hőmérséklet további növekedésével ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ -on) barnásfekete, fekete lemezekké csoportosult.

Az utóbbi hőfokon  $48^h$  állás után a lemezekék feketén csillogó pikkelyekké, kéreggé alakulnak át. Ez az átalakulás lényegileg  $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ -on már  $3\text{--}4^h$  után is végbemegy. A pikkelyek  $1,0\text{--}1,5\text{ mm}$ -nyiek, s az „uránkorom” természetes megjelenését mintázzák.

Mikroszkóp alatt fényesen, szurokfeketen csillognak, széleken kissé áttetszőek. A kaolinmorzsa körül képződő citromsárga  $UO_2Cl_2$  bomlását és átalakulását 1–2 csepp desztillált vízzel meggyorsíthatjuk. Hogy az uránklorid ( $UCl_4$ ,  $UCl_5$ ) átalakulási termékéből vizsgálatokra elegendő mennyiség álljon rendelkezésre, a jól reprodukálható kísérlet többször megismételtük. Az így előállított anyagot mikroszkópos, röntgen- és mikrokémiai eljárással vizsgáltuk. Az eredmény a hidrotermális oxidos uránércképződés körülményeit új megvilágításba hozta. Röntgenvizsgálattal három, külsőleg némileg eltérő anyagot vizsgáltunk, melyeket megelőzően desztillált vízzel többször átmostunk, klómentessé tettünk, majd megszáritottunk. A  $d(hkl)$ -értékeket F r o n d e l, Cl. mesterséges  $UO_2$ -adataival hasonlítottuk össze. A röntgendiffrakciók kissé elmosódó (diffúz) vonalak alakjában jelentkeztek, jeléül annak, hogy kolloid átalakulásból képződött, túlnyomóan szubmikroszkópos szemcsehalmaz és még nem teljes a kikristályosodása.

A reflexióértékekből kitétnik, hogy a 2. és 3. sz. minta reflexiói a mesterséges  $UO_2$  legerősebb vonalaival jól megegyeznek, vagyis az  $UCl_4$ ,  $UCl_5$  átalakulása során  $UO_2$  szerkezetéhez közelálló uránoxid jött létre, amelyben az  $U^{4+}$  egy részét  $U^{8+}$  ionok helyettesítik, lényegében  $U_3O_8$  keletkezett. Az  $U^{4+}\text{--}U^{5+}$  ionok tehát enyhe felmelegítéssel nyílt rendszerben részben oxidálódtak ( $U^{4+}\text{--}U^{5+}\text{--}U^{6+}$ ), de még nem oly mértékben,

1.		2.		3.		4.	
Int.	d(hkl)	Int.	d(hkl)	Int.	d(hkl)	Int.	d(hkl)
—	—	—	—	—	—	10	7,17 k
—	—	—	—	—	—	4	4,32 k
—	—	—	—	—	—	9	3,57 k
10	3,14	gy-d	3,14	gy-d	3,11	4	3,14 u
5	2,73	gy-d	2,65	gy-d	2,69	3	2,73 u
—	—	—	—	—	—	5	2,46 k
—	—	—	—	—	—	5	2,43 k
8	1,926	gy-d	1,926	gy-d	1,922	4	1,923 u
9	1,645	gy-d	1,646	gy-d	1,632	4	1,643 u
4	1,574	igy	—	igy	—	—	—
3	1,365	igy	—	igy	—	—	—
6	1,251	igy	—	igy	—	—	—
6	1,220	igy	—	igy	—	—	—
7	1,050	—	—	—	—	—	—

1. Mesterséges  $UO_2$  (Cl. F r o n d e l).
2. Szurokfekete pikkelyek.
3. Barnásfekete kéreg.
4. Feketen átitatott kaolinitos részleg.

J e l z é s e k : gy-d = gyenge és diffúz vonal  
 igy = igen gyenge diffúz vonal  
 u = szurokérc  
 k = kaolinit

hogy  $UO_3$  állt volna elő, amiről csak a legutóbbi évek vizsgálatai tisztázták, hogy rombos rendszerű kristályvegyület és nem amorf.

Az  $UCl_4$ - és  $UCl_5$ -tartalmú aszcendens oldatokból tehát az uránoxidok (uraninit  $\rightarrow$   $\rightarrow$  szurokérc) képződése a következő reakciók szerint vázolható:

	Megjegyzés
$UCl_4 + 2 H_2O \rightarrow UO_3 + 4 HCl$	nyílt rendszer
$UCl_4 + H_2O + O \xrightarrow{40^\circ C} UO_2Cl_2 + 2 HCl$	nyílt rendszer
$UO_2Cl_2 + H_2O \xrightarrow{\text{red. közeg}} UO_2 + 2 HCl + 2 O_{\frac{1}{2}}$	red. közeg = $H_2S, H$
$3 UO_2Cl_2 + 3 H_2O = U_3O_8 + 6 HCl + 2 O_{\frac{1}{2}}$	
$3 UCl_4 + 6 H_2O + O_2 \xrightarrow{40^\circ - 75^\circ C} U_3O_8 + 12 HCl$	nyílt rendszer

Az  $UCl_4 \rightarrow UO_2Cl_2 \rightarrow UO_2 + 2 HCl$  reakció során feltehetően komplex uranylhidroxid is képződik, amely 3,0 – 4,5  $p_H$  között erősen metastabil. Ez a  $p_H$  tartomány a kaolinminta szuszpenziója  $p_H$ -értékének felső határait közelíti meg (4,5 – 5,0  $p_H$ ), így a bizonytalan stabilitású uranylhidroxidot oxidos kötésbe készíti. Az előzőekben vázolt reakciósor oxigénzegény közegben ( $H_2S$  esetén) meggyorsul. Természetes viszonyok között  $H_2S$  jelenlétével mindig számolhatunk, amely egyidejűleg a redukciós dúsuló kalkofil-szulfokalkofil elemeket is megköti. A Fe, Pb, Zn, Cu-szulfidok megjelenése a szurokérc-telegekben éppen olyan következménye a kénhidrogén közegnek, mint az uránnak oxidos kötésű kiválása. Az uránérc-telegek kialakulásával egyidőben dúsuló kísérő elemeknek tehát nincs lényeges szerepe az urán dúsulásánál.

Az uránfluoridos kísérleteket az anyag erősen mérgező ( $UF_6$ ) természete miatt nem végeztük el, de feltehető, hogy az uránkloridokkal analóg folyamatokat és termékeket eredményeznek. Megemlítjük, hogy az  $UO_2F_4$  ugyan nehezen oldódó vegyület, de 6,7  $p_H$  fölött  $U_2(OH)_5$ -té, majd 7,0  $p_H$ -nál  $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$  vegyületté alakul át. Ha az oldat nagyobb töménységű redukáló vegyületeket tartalmaz (pl.  $H_2S$ -t), az  $UO_2F_4$  naszcens fluorsav kiválásával közvetlenül  $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ -á alakulhat át. A hidrotermális szurokérc-telegek keletkezésének ismertetett módjai laboratóriumi kísérleteink során fő vonalaiban igazoltak, mintegy geokémiai szükségszerűségnek tekinthetők, az egyes részletek megismeréséhez és tisztázásához azonban még további vizsgálatok elvégzésére van szükség.

## TÁBLAMAGYARÁZAT – EXPLICATION DES PLANCHES

### III. Tábla – Planche III.

1. Az  $U_3O_8$  oldási maradéka sósavas kezelés után. 1:650. – Les résidus dissous d' $U_3O_8$  dans HCl. 1:650.
2.  $UCl_4$  és  $UCl_5$  kristályok. 1:650. – Les cristaux d' $UCl_4$  et d' $UCl_5$ . 1:650.
3. Mesterséges  $U_3O_8$  kristályok és aggregátumok. Olajimmerzió, 1:125. – Les cristaux et les agrégates de la pechblende artificielle. Immersion dans huile, 1:125.
4. Mesterséges, kristályos  $U_3O_8$  törmelékek. Olajimmerzió, 1:125. – Les cristaux et les fragments d' $U_3O_8$ , artificiel. Immersion dans huile. 1:125.

### IRODALOM – BIBLIOGRAPHIE

1. Roubault, M. – Coppens, R.: Observation de déplacement de l'uranium de ce phénomène avec la genèse de certains gisements. Actes de la deuxième Conf. Int. Genève. II. 128–132. 1958.
2. Everhart, D. L.: Exposé succinct des problèmes non résolus et nouvelles tendances de la géologie de l'uranium. Actes de la deuxième Conf. Int. Genève. II. 115–117. 1958. – 3. Szádeczky K. E.: A vulkáni hegységek kutatásának néhány alapvető kérdéséről. Földtani Közlemény, 88. 171–200. 1958. – 4. Roubault, M.: Géologie de l'uranium. Paris 1958. – 5. Schneiderhöhn, H.: Lehrbuch

der Erzlagerstättenkunde. Berlin, 1941. — 6. Coulomb, R.—Goldstein, M.—Lemercier, M.: L'uranium dans quelques granites français. *Geochem. et Cosmochem. Acta.* 15, 10—17, 1958. — 7. Ninniger, R. D.: Minerals for atomic energy, New York, 1958. — 8. Gruner, J. W.: New data of synthesis of uranium minerals. *Atomic Energy Comm. R. M. O. I.* 1951. — 9. Sidorov, G. P.—Rafalskij, R. P.: Hidrotermálnúj szintez uraninita. *Voprosi geologii urana.* Atomizdat, Moszkva, 1957. — 10. Geoffroy, J.—Sarcia, J.: Contribution à l'étude des pechblendes françaises. *Science de la Terre.* II, 1954. — 11. Geoffroy, J.—Sarcia, J. A.: La notion de gîte épithermal uranifère et les problèmes qu'elle pose. *Bull. Geol. Franc.* 1958. — 12. Carrat, G. H.: Le gisement d'uranium de Bauzot. *Science de la Terre.* Tom. III, No 3—4, 1955. — 13. Rafalskij, R. P.: Étude expérimentale des conditions de transport et mise en place de l'uranium par les solutions hydrothermales. *Acte de la deuxième Conf. Int. Genève.* II, 173—186, 1958.

### Conditions hydrothermales de la migration d'uranium et genèse de la pechblende

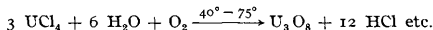
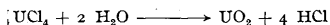
Dr. J. KISS

La migration de l'uranium dans la géophase sédimentaire se produit dans un milieu carbonaté en compagnie d'autres ions complexes, lesquels dans un milieu géochimique (par exemple: milieu organique réductif), se voient contraints à stagner, et puis, à se précipiter. En ce qui concerne la migration et les conditions de concentration d'uranium dans la géophase magmatique, on ne possède, à présent, aucune donnée précise. La répartition des éléments des gîtes d'uranium de la France montre des rapports géochimiques qui réfléchissent la migration et l'accumulation d'uranium dans la géophase magmatique.

La teneur constante en fluor et en chlore du gîte du filon indique que, dans les solutions hydrothermales la migration d'uranium doit avoir eu lieu en soudure de chlorure ou de fluorure, où dans certaines conditions de pression et de température le chlorure et le fluorure d'uranium se dissocient en ions et puis ils se décomposent et se transforment en forme d'uranium oxydée. D'autre part, les acides fluorhydrique et chlorhydrique „naissants” changent la composition minéralogique du filon, ce qui manifeste sous d'albitisation, de sodalitisatation et provoque une certaine désilification du granit.

Au cours des analyses au laboratoire, l'examen de l'allure de l' $\text{UCl}_4$ , de l' $\text{UCl}_3$  et de l' $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  dans les solutions mises dans les mêmes conditions pétrochimiques dans lesquelles on trouve les minerais primaires d'U au sein de la nature, a démontré que les halogénures d'U peuvent transformer en pechblende ( $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) déjà dans une milieu épithermale.

La phénomène se compose des phases suivantes:



La présence du produit de ce procès ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  n  $\text{H}_2\text{O}$ ) fut prouvée aussi par les analyses microscopiques et du rayon X. Dans la géophase magmatique la migration de l'U se fait donc dans un milieu de fluorure et chlorure en présence subordonnée d'ions complexes. Au cours de cette migration, trois types de gisement d'U peuvent se former dont chacun est caractérisé par des associations d'éléments et de minéraux bien définissables:

#### a) type de fluorure

Paragénèse: pechblendes associés avec des minéraux de soufre, fluorine, barytine et ségrégation intense du silice.

#### b) type de chlore

Paragénèse: parapechblende est fréquente, quantités mineures de pechblende sans fluorine, silification et ségrégation de sulfures subordonnées. La calcite représente ici un minéral passager.

#### c) type sous la forme de composés d'U avec des ions complexes

Les uranates (par exemple: autunite, torbernite etc.) peuvent se former non seulement d'une manière descendante, mais aussi par les solutions ascendantes dans la phase finale des processus hydrothermaux.