

DIE VERWITTERUNG DER URANMINERALIEN

VON

ERNST FØYN

Die Arbeit der verschiedenen Untersuchungen der radioaktiven Gesteine erfordert immer eine genaue chemische Analyse derselben, nicht nur um die allgemeine Zusammensetzung des Minerals zu bestimmen, sondern auch, weil man infolge des Atomzerfalls die Möglichkeit hat, einen Begriff über das annähernde Alter des Minerals zu bekommen.

Die meisten radioaktiven Minerale tragen aber mehr oder weniger ausgeprägt Spuren einer sekundären Umwandlung, hervorgerufen durch den Verwitterungsprozeß des Minerals.

So sind die sekundären Mineralprodukte durch Umwandlung eines primären Minerals gebildet, und haben daher oft einen inneren Kern von frischer, unveränderter Ursubstanz. Auch Minerale, wie Cleveit zum Beispiel, können auf der Oberfläche einen grünen, roten oder gelben Überzug aus Verwitterungsprodukten haben, der in tiefe Spalten des Minerals eindringen kann.

Vor jeder Analyse eines radioaktiven Minerals werden diese Umwandlungsprodukte sorgfältig entfernt, so daß das zur Analyse kommende Mineral ein einheitliches Material bildet. Die Frage ist aber, in welcher Weise die sekundären Minerale entstanden sind. Sind sie durch allmähliche Verzehrung des primären Minerals von außen ohne tiefere Eingriffe, oder sind die sekundären Umwandlungsprodukte durch irgendwelche Auswaschungsprozesse des primären Minerals gebildet.

Im ersten Fall kann man annehmen, daß die Analyse nach Entfernung des äußeren Belags immer die richtigen Verhältnisse der radioaktiven Substanzen angeben wird. Sind aber die sekundären Minerale durch Auswaschen gebildet, könnte die Analyse keine wahre Verhältniszahl angeben und man ist gezwungen, um annähernd richtige

Resultate zu bekommen, sein Ausgangsmaterial nur unter Mineralen auszusuchen, die so wenig wie möglich angegriffen sind.

Diese wichtige Frage der Mineraluntersuchung ist bis jetzt aber nur wenig behandelt worden. Es liegen zwar eine Reihe von Analysen sekundärer Minerale vor. Da aber die sekundären Minerale in noch höherem Grad als die primären für den Angriff der Atmosphärien oder die Auswaschungen ausgesetzt sind, können Analysen von ihnen keine Antwort geben. Es gibt aber auch einige experimentelle Untersuchungen. Spitzin¹ zeigte 1927, daß Radiumemanation von fließendem Wasser aus den Mineralen entfernt wurde und Salzlösungen noch effektiver als reines Wasser befunden wurden.

Eine fortwährende Auslaugung des Minerals von Emanation bedeutet, daß die radioaktiven Folgeprodukte das Radioblei vom Mineral entfernt werden.

Auch andere haben ähnliche Verhältnisse gefunden. Baili² hat einige Experimente mit künstlich hergestellten Blei-Uran-Verbindungen ausgeführt und es hat sich gezeigt, daß das Blei unter Kochen mit destilliertem Wasser ausgelaugt wurde.

Andere haben versucht, durch Analysen verschiedener Schichten eines Einzelkristalls zu untersuchen, ob die Mengenverhältnisse der radioaktiven Substanzen in den verschiedenen Schichten des Kristalls variieren. Alter,³ Hecht,⁴ Gleditsch und Bakken⁵ haben auch kleine Variationen gefunden. Das Gebiet ist aber lange noch nicht erforscht.

Unter Berücksichtigung, daß die Faktoren, die bei der Verwitterung mitwirken, das Wasser zusammen mit dem Sauerstoff und der Kohlensäure der Luft sind, habe ich versucht, die Verwitterung künstlich nachzumachen. Kleine Stückchen eines Minerals wurden in einem Glasrohr mit einigen Tropfen Wasser in gewöhnlicher Luft eingeschmolzen. Die Rohre wurden eine Zeitlang im Bombenofen erhitzt.

Es gelang in dieser Weise einen Angriff des Minerals zu bekommen, der ähnlich der natürlichen Verwitterung war. Die in dieser Weise gebildeten sekundären Produkte konnten leicht abgekratzt und analysiert werden.

¹ Chem. Zentralbl. 1927 (2), 2442.

² Phil. mag. 7, 4, 1927.

³ Zeitschr. f. Analyt. Chemie. B. 106, H. 3, p. 82.

⁴ Science 82, 464, 1935.

⁵ Mikrochimica Acta. B. 1, H. 1, 1937.

Bei diesem Versuch war es möglich, sowohl das sekundäre Produkt, wie die in der Flüssigkeit möglichen Auslaugungsprodukte, zu analysieren. Zwei verschiedene Minerale wurden in dieser Weise behandelt: Cleveit Jr. Nr. 116 und Brøggerit Jr. Nr. 39.

Cleveit Jr. Nr. 116.

Die kleine Mineralprobe, etwa 5 gr, wurde sorgfältig aus dem inneren Teil eines zerbrochenen Mineralstückes ausgewählt und sehr genau untersucht, daß keine Spur sekundärer Produkte vorhanden war. Die Mineralstücke zeigten überall eine homogene schwarze Oberfläche. Die Probe wurde, wie beschrieben, mit einigen Tropfen Wasser in ein mit Luft gefülltes Jenaer Glasrohr eingeschmolzen und im Bombenofen erhitzt.

Schon nach sechsständigem Erhitzen bei 190° zeigten die Mineralstücke Spuren eines grünen Überzugs, und nach 20 Stunden waren sie so stark angegriffen, daß es möglich war, den grünen Belag abzukratzen und zu analysieren.

Sowohl der Belag, wie das im Rohr vorhandene Wasser, wurde jedes für sich auf die wichtigsten radioaktiven Bestandteile analysiert.

Analyse des Wassers.

Pb	keine Spur nachweisbar mit H_2S
Fe	0
U	Spur nachweisbar mit K_4FeCn_6
Ra	weniger als $5 \cdot 10^{-12}$

Es ist zu bemerken, daß es unter dieser Behandlung nicht zu vermeiden ist, daß etwas Alkalisalz aus den Glaswänden ausgelaugt wird, und daß dies sich möglicherweise am Angriff beteiligen wird. Es spielt aber für das Resultat eine untergeordnete Rolle.

Analyse des grünen Belags.

Der Belag wurde sehr vorsichtig abgekratzt, um zu vermeiden, daß das primäre Mineral mitgerissen wird. Die Substanz zeigte eine rein grüne Farbe.

Das sekundäre Produkt		Das ursprüngliche Mineral	
Gewicht	0.00589 gr		
Pb	12.5 0/0	12.05 0/0	
Fe ₂ O ₃	6.7 „	2.98 „	
U ₃ O ₈	77.5 „	79.02 „	
Ra	1.55 · 10 ⁻⁷ g/g.	2.30 · 10 ⁻⁷ g/g.	

Brøggerit Jr. Nr. 39.

Etwa 7 gr vollkommen schwarze Brøggeritkristalle wurden sorgfältig vom Gangart befreit und wie das Cleveit mit Wasser in Bombenrohr eingeschmolzen und erhitzt.

Nach zwanzig-stündigem Erhitzen bei 190° gab es noch keinen merkbaren Angriff. Die Temperatur wurde daher gesteigert und das Rohr weiter zehn Stunden bei 290° erhitzt. Die Kristalle bekamen bei dieser Temperatur einen roten Belag. Das Rohr wurde geöffnet und das Wasser wie der Belag jedes für sich analysiert.

Analyse des Wassers.

Keine Spur von Pb, Fe, U, und weniger als 5.10⁻¹² gr Ra.

Analyse des roten Belags.

Der Belag ließ sich sehr leicht abkratzen und wurde sorgfältig vom Mineral getrennt. Er ließ sich nicht in Salpetersäure lösen, aber erst nach längerer Behandlung in Salzsäure.

Das sekundäre Produkt		Das ursprüngliche Mineral	
Gewicht	0.01284 gr		
PbO	30.1 0/0	9.63	
Fe ₂ O ₃	71.5 „	0.36	
U ₃ O ₈	Spur	76.20	
ThO ₃	Spur	7.82	
Ra	weniger als 5 · 10 ⁻¹² g.	2.22 · 10 ⁻⁷ g/g.	

Es ist auffallend, wie verschieden diese beiden annähernd gleich uranhaltigen Minerale auf den Angriff reagieren. Der Cleveit ist sehr leicht angreifbar, der Brøggerit sehr schwer, und es besteht ein

großer Unterschied in der Zusammensetzung der sekundär gebildeten Produkte.

Werden die analytischen Daten dieser sekundären Produkte mit denen des primären Minerals verglichen, so zeigt sich bei dem Cleveit eine so große Übereinstimmung in der Zusammensetzung, daß man bei Berücksichtigung der Schwierigkeiten bei den Untersuchungen die Analysen als identisch ansehen kann.

Der Cleveit ist scheinbar nur von außen angegriffen. Der Prozeß ist wie eine allmähliche Verzehrung ohne Auslaugung vor sich gegangen.

Beim Brøggerit sind aber die Verhältnisse ganz andere. Das Mineral läßt sich schwer angreifen, aber wenn ein Angriff gelingt, sind die sekundär gebildeten Produkte vollkommen verschieden vom ursprünglichen Mineral. Es scheint, als ob eine Mischung von Blei und Eisen in einer Art künstlich hydrothermalen Prozeß aus dem primären Mineral gelaugt wird.

Diese Auslaugung von Blei und Eisen ist sehr interessant, denn die beiden Elemente kommen in verhältnismäßig kleinen Mengen im primären Mineral vor, aber scheint in der Natur nicht vorgehen zu können, denn so viel wir wissen, sind in der Nähe von Uranlagern nie sekundäre Minerale gefunden worden, deren Hauptbestandteile Eisen und Blei sind.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Minerale muß wahrscheinlich mit der Anordnung der Atome im Kristall in Zusammenhang stehen. Es ist anzunehmen, daß die Atome im Cleveitkristall so geordnet sind, daß sie eine größere und mehr poröse Oberfläche herstellen, die jenem Angriff mehr ausgesetzt ist. Derselbe Schluß, wurde übrigens nach den Studien des natürlichen Emanationsverlustes (noch nicht publiziert) erreicht. Es ist daher auch verständlich, daß das Verhältnis UO_2/UO_3 in diesen Mineralen gewöhnlich kleiner ist als in den Brøggeriten. Brøggerit $UO_2/UO_3 = 2.17$, Cleveit $UO_2/UO_3 = 0.71$.

Ein niedriges UO_2/UO_3 -Verhältnis zeigt aber noch nicht eindeutig, daß das Mineral verändert und für die radioaktiven Untersuchungen minderwertig ist, denn eben bei diesen Mineralen ist anzunehmen, daß die Angriffe der Atmosphäriken von außen einwirken und das Mineral verzehren ohne irgendwelche Bestandteile in nennenswertem Grad auszulaugen. Es ist selbstverständlich nicht möglich, nach diesen wenigen Untersuchungen über die Verwitterung

etwas Generelles auszusprechen. Das Studium der hier beschriebenen künstlichen Verwitterung ist aber sehr interessant, und könnte, wenn systematische Untersuchungen durchgeführt werden können, sehr wahrscheinlich ein gutes Hilfsmittel für das Verstehen der natürlichen Verwitterung der Urangesteine schaffen.

Zusammenfassung.

Die Verwitterung der Uraniten ist diskutiert. Zwei Uranmineralien, Cleveit und Brøggerit, wurden in Bombenrohren mit destilliertem Wasser erhitzt und dadurch verwitterungsähnliche Prozesse hervorgerufen. Die künstlichen Verwitterungsprodukte sind analysiert. Die Produkte des Cleveits waren annähernd derselben Zusammensetzung wie die des ursprünglichen Minerals, während die Brøggeritprodukte nur von Eisen und Bleioxyden zusammengesetzt waren. Die Versuche werden fortgesetzt.

