

# Über die Radioaktivität der Minerale.

Von C. Doelter.

Manche Minerale senden wie Radium, Uran, Thorium Strahlen aus, welche die Eigenschaft haben, die Luft leitend zu machen und auf die photographische Platte zu wirken: es sind dies solche Minerale, die in ihrer chemischen Formel einen Gehalt an Uran oder Thorium aufweisen, oder in welchen kleine isomorphe Beimengungen letzterer enthalten sind; aber auch mechanische Einschlüsse fremder radioaktiver Stoffe können die Radioaktivität verursachen.

Man muß daher unterscheiden zwischen jenen Mineralen, welche ihrer chemischen Beschaffenheit nach selbst radioaktiv sind, und solchen, welche nur erborgte Radioaktivität durch Einschlüsse bekommen haben.

Vor allem wollen wir uns, wenn auch nur kurz, mit der Frage beschäftigen, wie die Radioaktivität zu konstatieren ist und welche Hilfsmittel dazu notwendig sind. Die zur Konstatierung der Radioaktivität zuerst angewandte Methode, die Einwirkung auf die photographische Platte, ist keine ganz genaue und man kann Täuschungen ausgesetzt sein, da eine Einwirkung auch auf andere Weise zustande kommen kann. Falls man diese einfache Methode anwendet, darf man das zu untersuchende Mineral nicht direkt auf die Platte legen, sondern es so anbringen, daß zwischen der photographischen Platte und dem Untersuchungsobjekt eine dünne Luftschicht verbleibt. Bei schwacher Radioaktivität, wie sie viele Minerale zeigen, muß man sehr lange exponieren, wobei es geschehen kann, daß die Platte sich auch durch andere Einflüsse verändert.

Die jetzt zumeist angewandte Methode ist die vermittels des Elektroskopes. Sie besteht wesentlich darin, daß durch die vom radioaktiven Körper ausgesandten Strahlen die Luft leitend gemacht wird und dann die Leitfähigkeit dieser Luft mit jener der gewöhnlichen verglichen wird.

Mc. Coy und auch Goldschmidt haben eine Methode angegeben, wie man eine quantitative Schätzung des Radiumgehaltes sowie auch des Uran- und Thoriumgehaltes bei Mineralen durchführen kann, und ist die Übereinstimmung mit den direkt aus der Analyse gewonnenen Zahlen eine ziemlich gute; die Radioaktivität wird durch Vergleich mit Uranoxyd ausgedrückt. Um sehr schwache Aktivitäten zu messen, genügen die letztgenannten Methoden nicht, man wendet dann das Verfahren von Strutt an, nach welchem das gelöste Mineral untersucht wird, wobei durch Kochen die »Emanation«, das sind Gase, die aus Radium beziehungsweise Thorium entstehen, in ein Luftvolumen ausgetrieben werden, und es dann möglich ist, die

Leitfähigkeit dieser Luft zu messen; nähere Details können hier nicht angegeben werden. es sei aber bemerkt, daß diese Methode für Minerale wenig passend ist, da es dabei notwendig ist, die Minerale zu pulvern und zu lösen; abgesehen davon, daß die Methode zeitraubend ist, müssen auch die oft kostbaren Minerale zerstört werden. Sie wird sich dagegen bei den Gesteinen, die zumeist sehr schwach aktiv sind, empfehlen. Die Frage, ob Radium oder Thorium enthalten ist, läßt sich durch die sogenannte Abfallskurve der Aktivität der untersuchten Luft bei Anwendung der genannten Verfahren erkennen.

Es sollen jetzt die wichtigeren radioaktiven Minerale aufgezählt werden, und zwar zuerst diejenigen, die durch stärkeren Uran- oder Thoriumgehalt ausgezeichnet sind.

Eines der allerstärksten radioaktiven Minerale, welches bekanntlich auch der Ausgangspunkt der Radiumforschung war, ist das regulär kristallisierende Uranpecherz, ein bleihaltiges Salz der Uransäure mit  $80\%_{10}$  Uranoxyden; außerdem ist auch thoriumhaltig die als Bröggerit bezeichnete Varietät, die in guten Krystallen vorkommt; sie enthält auch Elemente der Lanthan-Yttriumgruppe und andere Bestandteile in Spuren, die vielleicht durch Verunreinigungen hervorgerufen sind.

Ferner sind als wesentliche Uranminerale radioaktiv: der Cleveit (durch Heliumgehalt bekannt), welcher wohl nur ein verunreinigtes wasserhaltiges Uranpecherz ist, und das starke Gummierz (Uran-gummi), ebenfalls ein Zersetzungsprodukt, wozu auch das Pittinerz und der Coracit gehören. Der Uranosphärit, ein Wismuturanat, ist stark radioaktiv; zu den Phosphaten gehören der Kalkuranit (Autunit), der Baryumuranit (Uranocircit), der Uranglimmer oder Kupferuranit (letzteres Mineral soll sogar stärker radioaktiv sein als Uranpecherz). Zu den Arseniaten gehören der Zeunerit, der Uranospinit, der Walpurgin.

Alle diese Minerale sind infolge ihres hohen Urangehaltes stark radioaktiv, sie enthalten alle kleine Mengen von Radium. Hieher gehört auch der Carnotit, der aber wohl kein einfaches Mineral, sondern ein Gemenge ist; er enthält 59–61% Uranoxyd und außerdem Vanadinsäure.

Zu erwähnen sind ferner die uranoxydhaltigen Karbonate: der Uranothallit, der Liebigit, der Rutherfordin, der Schröckingerit von Joachimsthal, dann die Uranosulfate Johannit, die Uranblüte (Zippeit), der Uranopilit (Uranocker), ein Urankalksulfat. Es gibt auch radioaktive Uransilikate, wie den Uranotil und den Uranophan (ersterer ist ein sehr stark radioaktives Mineral).

Die eben genannten Minerale sind solche, bei welchen das Uranoxyd in beträchtlichen Mengen als wesentlichster Bestandteil an der chemischen Zusammensetzung teilnimmt. Wir haben aber noch eine größere Anzahl von Mineralen, die Uranoxyd in kleineren Mengen enthalten, daher auch weniger stark radioaktiv sind, so die Niobate: Samarskit und Fergusonit (letzterer ist heliumhaltig), dann das Tantaloniobat Blomstrandin.

Ferner haben wir eine Anzahl von Mineralien, die stark thoriumhaltig sind, daneben auch kleine Mengen von Uranoxyd enthalten: den Thorit, Orangit mit 71·65 Thoroxyd und 1·13 Uranoxyd; den ceylonischen Thorianit mit 72·24 Thoroxyd und 11·19 Uranoxyd, den Uranothorit.

Schwächer radioaktiv sind der Äschynit, ein Titanoniobat mit 15·75% Thoroxyd, der Polykras und der Euxenit; die Radioaktivität beider ist stark schwankend, entsprechend ihrer wechselnden chemischen Zusammensetzung.

Viele radioaktive Minerale enthalten auch Blei, welches vielleicht aus Radium entsteht.

Schwach radioaktiv sind der etwas uranhaltige Alvit (vgl. bei Zirkon), der Yttrotantalit, der Gadolinit (mit 0·89% Thoroxyd), der Orthit, Allanit (Uralorthit) und der Columbit.

Zu erwähnen ist auch ein Mineral, welches in größeren Mengen vorkommt und welches bei einem geringen Urangehalt zur Radiumfabrikation dient, da davon große Mengen zur Verfügung stehen; es ist dies der schwedische Kolm, eine Art Anthrazit mit 88% Kohle, dessen Asche 2—3% Uranoxyd enthält; es liegt offenbar keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge vor.

Zu den stärker radioaktiven Mineralen gehört auch der Monazit, wobei jedoch die unreinen Krystalle stärkere Einwirkung ins Elektroskop zeigen als die reinen; insbesondere gilt dies für die stark verunreinigten Monazitsande, welche einen höheren Thoriumgehalt zeigen; es ist daher möglich, daß der Thoriumgehalt und die durch ihn veranlaßte Radioaktivität durch Einschlüsse erzeugt sind, vielleicht ist aber auch eine isomorphe Beimengung von Thoriumphosphat die Ursache; übrigens könnte auch ein minimaler Urangehalt, der in Monaziten vorkommt, von Einfluß sein; zur Entscheidung dieser Fragen sind weitere Untersuchungen notwendig.

Ähnlich verhält sich der Zirkon, der die später zu besprechenden pleochroitischen Höfe verursacht.

Bei Zirkonen sind es nur die unreinen Zirkonsande, die wirkliche Radioaktivität zeigen, sowie die zersetzten Zirkone, wie der Malakon oder der Alvit, dessen Analyse beträchtliche Mengen von Uranoxyd ergibt; die reinen Zirkonkrystalle sowie die als Edelsteine verwendeten Hyazinthe zeigen im Elektroskop keine Radioaktivität und nur der grüne Zirkon, welcher sich im spezifischen Gewichte und anderen Eigenschaften von den übrigen unterscheidet, zeigt schwache Radioaktivität, welche nicht auf Verunreinigung zurückzuführen ist; eine isomorphe Vertretung von Zirkonoxyd durch Thoroxyd oder auch durch Uranoxyd ist wohl denkbar, aber die Radioaktivität scheint doch meistens durch Verunreinigungen, also durch mechanische Beimengungen erzeugt zu sein.

Sehr merkwürdig ist die starke Radioaktivität des Cotunnits, der im Vesuv bei der Eruption von 1906 entstand (nach Zambonini).

Wahrscheinlich sind auch viele titanhaltige Minerale radioaktiv, wie aus ihrem Verhalten, pleochroitische Höfe zu erzeugen, ge-

geschlossen werden kann; insbesondere dürften Rutil und Titaneisen (Ilmenit) radioaktiv sein, aber ihre Aktivität muß eine äußerst geringfügige sein, da sie im Elektroskop nicht bemerkbar ist; nur bei einem Titaneisensand ergab sich eine Einwirkung.

Daß diese Minerale radioaktiv sind, ist auch aus anderen Gründen wahrscheinlich, weil sie nämlich häufig mit Mineralen vorkommen, deren Färbung, wie die des Rauchtupas, durch Radiumeinwirkung zustande gekommen ist; wie wir sehen werden, ist es möglich, daß diese Radioaktivität so schwach ist, daß unsere Hilfsmittel versagen; die Radiummengen, die in ihnen wirken, müssen unendlich geringe sein, aber wenn man bedenkt, daß die Einwirkungsdauer Millionen von Jahren betragen hat, so wird man es nicht für ausgeschlossen erachten, daß sie fühlbar wird wie bei den pleochroitischen Höfen.

Ein Mineral, von welchem man eigentlich a priori Radioaktivität voraussetzen könnte, ist der Baryt, da z. B. in den Chloriden Radium und Baryum isomorph sind, es daher nicht unwahrscheinlich wäre, daß auch in den Sulfaten beide sich isomorph vertreten könnten. Der Verfasser dieses hat zahlreiche Baryte im Elektroskop untersucht, ohne eine Spur von Radioaktivität zu finden; eine Ausnahme davon machen nur einzelne Quellenabsätze von Karlsbad; hier dürfte aber die Radioaktivität möglicherweise auch nicht dem Krystall anhaften, sondern durch Einschlüsse der Mutterlauge des Karlsbader Wassers, welches bekanntlich stark radioaktiv ist, verursacht sein. Interessant ist hier die Verteilung der Radioaktivität im Krystall; sie ist parallel den Domenflächen viel stärker als parallel der Endfläche.

Ähnlich wie mit dem radiumhaltigen Baryt von Karlsbad verhält es sich auch mit einem Quellenabsatz der Gasteiner Therme, welcher unter dem Namen Reissacherit bekannt ist; auch hier stammt die Radioaktivität aus dem Quellwasser, überhaupt ist der Schlamm mancher heißen radioaktiven Quellen ebenfalls radioaktiv.

Zu erwarten wäre es aber doch, daß der massenhaft vorkommende Quellenabsatz der Karlsbader Quelle, der bekannte Sprudelstein, radioaktiv sei, was aber nicht der Fall ist, oder es ist nur eine so geringe Aktivität bemerkbar wie bei den Graniten.

Auch ein Pyromorphit von Issy l'Évêque ist nach Danne durch radiumhaltige Gewässer radioaktiv geworden und einzelne Vorkommen sonst nicht radioaktiver Minerale, wie Apatit von Kanada, Bleiglanz von Nenthead, Wolframit von Illogan sind schwach radioaktiv, auch mancher Perowskit.

Die Meteoriten sind nicht radioaktiv, wohl hat aber Strutt bei einigen Steinmeteoriten sehr schwache Radioaktivität gefunden, die aber nur durch die feinsten Methoden zu konstatieren ist. Auch die Gesteine zeigen schwache Radioaktivität, und zwar mehr die Gneise und Granite als die Laven.

Auch Kalisalze aus Staßfurt wurden, wenn auch äußerst schwach, radioaktiv befunden und es ist oft die Ansicht ausgesprochen worden, daß alle Materie Spuren von Radioaktivität zeige; man

schreibt die allerdings sehr schwache Radioaktivität der Kalisalze nicht einem Uran- oder Thorgehalt, sondern dem Kalium selbst zu.

Helium ist in manchen Mineralen gefunden worden, es dürfte aber weit verbreiteter sein, nur sind die Schwierigkeiten der Bestimmung sehr groß; das Helium, welches als Einschluß in jenen Mineralen vorkommt, ist aus der Umwandlung des Radiums entstanden, welches in minimalen Mengen wohl viel verbreiteter ist, als man annimmt; zu erwähnen wäre noch, daß das Helium wohl auch in vielen Fällen nicht mehr nachweisbar ist, da es im Laufe der Zeiten schon entwichen ist. Die Gegenwart von Stickstoff deutet auf Helium hin.

### Die Farbenveränderungen der Minerale durch Radiumstrahlen.

Radium strahlt dreierlei Arten von Strahlen aus, die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen; erstere haben Ähnlichkeit mit den Kanalstrahlen, letztere mit den Röntgenstrahlen, während die  $\beta$ -Strahlen mit den Kathodenstrahlen vergleichbar sind. Die  $\alpha$ -Strahlen sind nicht imstande, größere Veränderungen hervorzubringen, da sie geringes Durchdringungsvermögen besitzen, sie können daher nur oberflächliche Wirkung erzeugen, bringen aber die unter dem Namen der pleochroitischen Höfe bekannten Erscheinungen hervor. Es bilden sich, wie das Studium von Graniten, Gneisgraniten und anderer Tiefengesteine zeigt, im Biotit, Cordierit, Turmalin u. a., welche Einschlüsse von Zirkon, Rutil, Magnetkies haben, rundliche, sehr schmale pleochroitische Höfe um letztere Mineralien herum.

Namentlich Joly hat durch exakte Versuche und Messungen des Durchmessers der Höfe gezeigt, daß diese Höfe durch  $\alpha$ -Strahlen hervorgebracht sind, welche in Aluminium nur ein Durchdringungsvermögen von 0.05 cm haben, was mit den Messungen des Durchmessers der Höfe übereinstimmt.

Die genannten Minerale Zirkon, Rutil haben eine äußerst geringe Radioaktivität und muß man annehmen, daß die Einwirkung infolge der durch viele Jahre fortgesetzten Strahlung zustande kam. Starke Farbenveränderungen sind nur durch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen erklärlich; es ist durch Beobachtungen vieler Forscher festgestellt<sup>1)</sup>, daß durch Radium sehr viele farblose Minerale gefärbt werden können, und auch gefärbte eine andere Farbe annehmen. Diese Versuche werfen viel Licht auf die noch nicht geklärte Frage, wie die allochromatischen Färbungen der Minerale zustande kommen.

Von großer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Steinsalzes, von dem vielfach angenommen wurde, daß es durch metallisches Natrium blau gefärbt wird. Nach neueren Untersuchungen ist dies aber doch wieder sehr fraglich geworden, obgleich die schwache Radioaktivität der Kalisalze immerhin genügen könnte, um derlei Wir-

<sup>1)</sup> Vgl. C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

kungen zu ermöglichen: es muß aber bemerkt werden, daß Radiumstrahlen das Steinsalz nicht blau, sondern gelb färben.

Bei folgenden Mineralen kann man annehmen, daß sie durch Radium ihre natürliche Farbe erhalten haben: gelber Saphir, violetter Flußspat, blaugrüner Flußspat, gelber Topas, blauer Cölestin und Baryt, Hyazinth, während man bei manchen Mineralien aus den Farben eher schließen kann, daß sie nicht durch Radium gefärbt wurden, z. B. blauer Topas, gelber Flußspat, blauer Saphir, weil sie durch Radium eine andere Farbe erhalten.

Durch Radioaktivität verursachte Färbungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach die blaue Färbung des Cölestins und des Baryts, obgleich die meisten Baryte und Cölestine selbst nicht radioaktiv sind, sie können es aber durch Einschlüsse werden. Der Flußspat ist an und für sich nicht radioaktiv, aber durch Verunreinigung erscheinen manche Fluorite, z. B. die von Wölsendorf und ein grönländischer radioaktiv; hier ist offenbar die Farbe wie bei allen blauen Flußspaten durch die eigene geringe Radioaktivität verursacht. Auch die Hyazinthe dürften durch minimale Verunreinigungen radioaktiver Stoffe ihre Farbe erhalten, obgleich das Elektroskop bei ganz reinen keine Radioaktivität anzeigt.

Es entsteht die Frage, wie in der Natur solche Färbungen zustande kommen. Es kann dies geschehen durch das Zusammenkommen oder durch die Nachbarschaft radioaktiver Minerale, durch Einschlüsse oft nur ganz schwach radioaktiver Minerale oder durch radioaktive Quellen und radioaktive Luft. Künstlich hat man allerdings keine Färbungen auch durch die stärksten radiumhaltigen Minerale, wie Uranpecherz, erzeugen können, da eben die Versuche auf Jahrzehnte ausgedehnt werden müßten.

Die Zeit, welche notwendig war, um solche Verfärbungen hervorzubringen, muß eine überaus große gewesen sein; allerdings können wir durch einige Milligramm Radiumchlorid eine ähnliche Wirkung, binnen weniger Wochen hervorbringen, aber wenn man bedenkt, daß in den meisten der genannten Minerale die Radioaktivität überhaupt gar nicht konstatierbar ist, wenn man weiß, daß z. B. die stärksten radioaktiven Minerale nur einen minimalen Radiumgehalt haben, so kann man daraus schließen, daß nur enorme Zeiträume eine Wirkung zustande brachten. Tatsächlich sind die durch Radium gefärbten Minerale, wie auch die pleochroitischen Höfe nur in Gesteinen älterer Formationen anzutreffen. Wir sehen also auch hier wieder, wie bei so vielen geologischen Vorgängen, welch großen Einfluß die Zeit in der Natur hat.

Interessant und vielleicht auch praktisch wichtig ist die Färbung, die manche Edelsteine durch Radiumstrahlen erleiden und welche in vielen Fällen durch ultraviolette Strahlen wieder aufgehoben werden kann. So kann man blasse Rauchquarze sehr intensiv braun färben, ebenso blasse Amethyste intensiv violett, violette Rubine werden rein rot, weiße Saphire gelb.

Weniger vorteilhaft ist die Umwandlung des Saphirs, der ja vom Blau zum Gelb übergeht. Die Farben sind nicht unbedingt stabil.

Die oft beobachtete Erscheinung, daß Minerale ihre Farbe beim Erhitzen verlieren, stimmt auch mit der bei Temperaturerhöhung wachsenden Labilität der durch Radium künstlich verursachten Farben überein. Je höher die Temperatur, desto weniger intensiv ist dann die Farbe, dabei kann die Farbe plötzlich verschwinden, wie bei Flußpat, oder auch allmählich, wie bei Saphir, Hyazinth. Zu erwähnen ist noch die zumeist geringe Stabilität der künstlichen Radiumfarben gegenüber Wärme und ultravioletten Lichtstrahlen, während die analogen natürlichen Färbungen viel stabiler sind; möglicherweise hängt dies wieder mit der langen Einwirkung bei den Naturprodukten zusammen, während die künstliche Färbung in wenigen Tagen gewonnen wurde.

Ogleich durch das Studium der Einwirkung der Radiumstrahlen immerhin für die Frage nach der Natur der Mineralfärbungen mancherlei Anhaltspunkte gewonnen werden und manche früher falsch gedeutete Erscheinungen — ich erinnere nur an die pleochroitischen Höfe — ihre richtige Erklärungsart erhalten, so bleiben doch viele offene Fragen der weiteren Forschung vorbehalten.

---