

ROZDZIAŁ VIII

MINERAŁY PROMIENIOTWÓRCZE I OTRZYMYWANIE RADIOPIERWIASTKÓW

§ 40. *Minerały promieniotwórcze.*

Znamy wielką liczbę minerałów promieniotwórczych. Są to minerały uranowe i torowe, zawierające oba te pierwiastki w różnych proporcjach, a oprócz nich wiele pierwiastków niepromieniotwórczych. Od chwili odkrycia radu zajęto się gorliwie poszukiwaniem tych minerałów i wykryto je w różnych częściach kuli ziemskiej. Minerały promieniotwórcze zawierają również pierwiastki pochodzące od uranu i toru w ilościach proporcjonalnych do ilości pierwiastków macierzystych. Niektóre spośród nadających się do przeróbki minerałów uranowych są prawie zupełnie wolne od toru; wydobywany z nich rad nie zawiera mezotoru. Natomiast minerały torowe używane w przemyśle zawierają zawsze znaczną domieszkę uranu i dlatego w preparatach torowych znajdujemy również pierwiastki pochodne uranu. Tak np. otrzymywany chemicznie mezotor zawiera rad. Taka mieszanina posiada mniejszą wartość niż preparat radu wysyłający promieniowanie tej samej mocy, gdyż mezotor zanika do połowy w ciągu 6,7 lat, gdy tymczasem rad ma okres 1600 lat; jest zatem, praktycznie biorąc, niezmienny.

Niekiedy znajdujemy zwarte minerały promieniotwórcze, najczęściej jednak spotykamy je w postaci rozproszonej. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z kryształami o dosyć znacznej objętości lub bryłami rozrzuconymi w masywach skalnych, w żyłach lub kieszeniach. W drugim przypadku minerały promieniotwórcze są ściśle zmieszane z otaczającą je skałą lub glebą i są rozsiane w całym obszarze w postaci bardzo małych kryształków. Przemysł zużytkowuje dzisiaj dla fabrykacji radu nie tylko bogate minerały, zawierające 50 mg lub więcej radu w tonie, lecz również materiał ubogi, dostarczający zaledwie kilku miligramów radu na tona. Stosunek ilości radu do ilości uranu w minerałach ma wartość stałą, wynoszącą $3,4 \cdot 10^{-7}$ (§ 124). Stąd wynika, że żaden minerał nie może zawierać więcej niż 340 mg radu na tona uranu.

Istnieją dwie proste metody rozpoznawania promieniotwórczości minerałów. Pierwsza polega na tym, że kładziemy kawałek minerału w ciemnym pokoju na kliszy fotograficznej i wywołujemy ją po ekspozycji.

zycji trwającej dobie; na otrzymanym zdjęciu ciemne miejsca odpowiadają aktywnym częściom minerału, jasne zaś częściom nieaktywnym (tabl. VI, fig. 2, 3). Drugi sposób jest oparty na jonizacji powietrza: drobno sproszkowany minerał umieszczamy na krążku, który wprowadzamy do komory jonizacyjnej, połączonej z elektrometrem lub elektroskopem. Do szybkiego badania terenów używa się obu sposobów; istnieją specjalne przenośne elektroskopy służące do tego celu. Pierwotne jednolite minerały uranowe, składające się z mniej lub więcej czystego tlenku uranu, są czarne i ciężkie; czarne lub ciemnobrunatne są również minerały, w których obok uranu znajdują się kwasy: tantalowy, niobowy i tytanowy (samarskit, betafit itp.). Istnieją również minerały uranowe o żywym zabarwieniu. Są one znacznie późniejszego pochodzenia i powstały drogą chemicznej przemiany minerałów pierwotnych (autunit, kiuryt). Minerały torowe są na ogół ciemno lub jasnobrunatne (toryt, torianit, oranżyty, monazyty itp.)¹⁾.

Poniżej dajemy opis niektórych ważniejszych minerałów,²⁾ w §§ 41 i 42 będzie mowa o głównych sposobach przeróbki minerałów uranowych oraz uranowo-torowych³⁾.

a) Minerały tlenku U lub U i Th :

Blenda smolista (uraninit) zawierająca od 30 do 80% U w postaci tlenków UO_2 i UO_3 ; brak lub ślady Th ; sporo innych pierwiastków w drobnych ilościach: Si , Fe , Mg , Ca , Ba , Sb , Cu , Pb , Bi itd. Budowa ściśła lub kryptokrystaliczna (Jachymów w Czechosłowacji, Anglia, St. Zjednoczone, Kongo Belgijskie, Kanada).

Broggerit, kleweit itp. Minerały krystalicznego tlenku uranu, niekiedy zawierające ThO_2 w różnych proporcjach (Norwegia, St. Zjednoczone).

Torianity. Minerały krystalicznych tlenków Th i U zawierające znacznie więcej Th niż U , np. 65% Th , 10% U (Cejlon).

b) Uwodnione minerały wtórne:

Bekierelit ($UO_3 \cdot 2H_2O$), 72% U , *kiuryt* ($2PbO$, $5UO_3$, $4H_2O$) uranian ołowiu, 55% U , *kasolit* ($3PbO$, $3UO_3$, $3SiO_2$), 40% U , krzemouranian ołowiu (Kongo Belgijskie).

c) Uwodnione krzemiany:

Oranżyty, 66% Th , 1% U ; *toryty*, 45 — 65% Th , 9% U (Norwegia).

d) Fosforany:

Autunit (Ca , $2UO_2$, $2PO_4$, $8H_2O$), fosforan wapnia i uranylu, ok. 50% U , zielone blaszki krystaliczne (Portugalia, Tonkin).

Chalkolit, torbernit (Cu , $2UO_2$, $2PO_4$, $8H_2O$), fosforan Cu i uranylu, ok. 50% U , zielone kryształy (Kornwalia, Portugalia).

Monazyty, fosforan ziem rzadkich, głównie cerowych ($CePO_4$), zawierający ok. 10% Th i ok. 1% U (Brazylia, St. Zjednoczone, Indie).

¹⁾ Instytut Radowy w Paryżu posiada zbiór minerałów promieniotwórczych.

²⁾ Zawartości U i Th są podane tylko dla orientacji, ponieważ w większości minerałów wahają się w dosyć znacznych granicach.

³⁾ Porównaj «Le Radium et les Radioéléments» przez Maurice Curie. Paryż 1925.

e) Wanadziały:

Karnotyt, uwodniony wanadzan UO_2 i K , ok. 50% U , żółty proszek krystaliczny (St. Zjednoczone).

Ferganit, *tujamunit*, składające się z UO_3 i V_2O_5 , ok. 50% U (Turkistan).

f) Niobiany, tantalany, tytaniały:

Samarokit, niobian i tantalany ziem rzadkich (głównie itrowych, 3 — 15% U , 4% Th (Rosja, St. Zjednoczone, Indie, Madagaskar).

Betafit, krystaliczny tytanoniobian i tantalany uranu, 25% U , 1% Th (Madagaskar).

Euksenit, niobian i tytaniały ziem rzadkich (itrowych), 3 do 13% U , 6% Th (Norwegia, St. Zjednoczone, Madagaskar).

§ 41. Minerale uranowe zawierające tylko ślady toru.

Przeróbka blendy smolistej.

Główne minerały używane do otrzymywania radu są następujące: blenda smolista, autunit, karnotyt, betafit¹⁾. Niektóre z nich zawierają tak mało toru, że stosunek Th/U jest rzędu 10^{-5} (blenda smolista z Jachymowa i z Wysokiej Katangi). W betaficie stosunek ten jest nieco wyższy (od 1 do 4%). Blenda smolista z Jachymowa jest to minerał, który posłużył do odkrycia polonu i radu; eksploatowana dawniej w celu wydobywania uranu, obecnie dla fabrykacji radu²⁾, znajduje się razem z dolomitami i kwarcem w żyłach położonych w wielkiej głębokości (500 m i więcej) w granitowym masywie tego terenu. Skład chemiczny blendy smolistej jest zmienny i dość zawiły. Oto przykład:

U_3O_8	16,82	CaO	2,45
Fe_2	4,00	MgO	0,19
PbO	4,63	K_2O	0,28
Bi_2O_3	0,67	Na_2	1,19
As_2O_5	0,82	rzadkie ziemie	0,52
ZnO	0,22	H_2O	3,25
MnO	0,04	S	1,15
SiO_2	5,07	tor	ślady

Blenda smolista pochodząca z Konga belgijskiego (Wysoka Katanga) znajduje się w kieszeniach obok skał osadowych minerałów wtórnych, które powstały z niej pod działaniem różnych czynników fizycznych i chemicznych: chalkolitu, kasolitu itd.³⁾. W Kanadzie znaleziono rozległe

¹⁾ Pierwsza fabryka radu została założona w r. 1904 we Francji przez Armet de Lisle'a.

²⁾ Dawniej przez rząd austriacki, obecnie przez rząd czechosłowacki. Po ekstrakcji uranu rozcieńczonym kwasem siarkowym pozostaje mieszanina nierozpuszczalnych siarczanów, zawierająca rad, która posłużyła jako surowy materiał do otrzymywania tego pierwiastka.

³⁾ Minerale te są przerabiane w Oolen w Belgii i stanowią obecnie główne źródło radu.

żyły blendy smolistej w pobliżu koła biegunowego w starych skałach osadowych.

Główne czynności służące do otrzymywania radu są następujące: 1) rozpuszczanie minerału, do którego dodaje się stosowną ilość baru w celu porywania radu, 2) oddzielanie surowych siarczanów, zawierających radonośny bar, 3) oczyszczanie siarczanów i ich przekształcanie na chlorek radonośnego baru, 4) frakcjonowanie chlorku radonośnego baru w celu otrzymania soli o dużej zawartości radu, 5) oczyszczanie skoncentrowanego chlorku i ostateczne frakcjonowanie chlorków lub bromków.

Te czynności są przedstawione schematycznie na tablicy I.

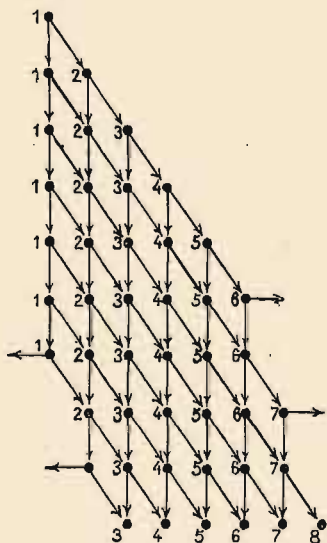
Jak widać, w trakcie operacji różne radiopierwiastki koncentrują się w niektórych frakcjach. Należy zaznaczyć, że ten schemat jest przystosowany do swego głównego celu, mianowicie otrzymywania radu i uranu; inne radiopierwiastki nie zostały uwzględnione w tym samym stopniu i ulegają rozproszeniu podczas kolejnych operacji.

Zazwyczaj traktuje się blendę smolistą rozcieńczonym kwasem siarkowym; niekiedy jednak należy poprzedzić rozpuszczanie wyprażaniem minerału drobno sproszkowanego i zmieszanego z węglanem sodu. Frakcjonowanie chlorków (metoda opracowana przez *Marie Curie*) stanowi podstawowy rys przeróbki minerałów radioaktywnych. Frakcjonowania dokonuje się najpierw w roztworze wodnym. W miarę jak oddzielanie soli

radowych postępuje, jest rzeczą korzystną wykonywać krystalizację w roztworze coraz to silniej zakwaszonym, co zmniejsza rozpuszczalność, a zarazem ułatwia usuwanie niektórych zanieczyszczeń (*Fe, Ca, ziemie rzadkie*). Najczęściej nie doprowadza się frakcjonowania aż do otrzymania czystej soli radowej i porzeka się na stopniu czystości, zależnym od wymagań odbiorcy (50 do 90%). W celu frakcjonowania preparatów bardzo skoncentrowanych zastępuje się chlorki bromkami (*Giesel*).

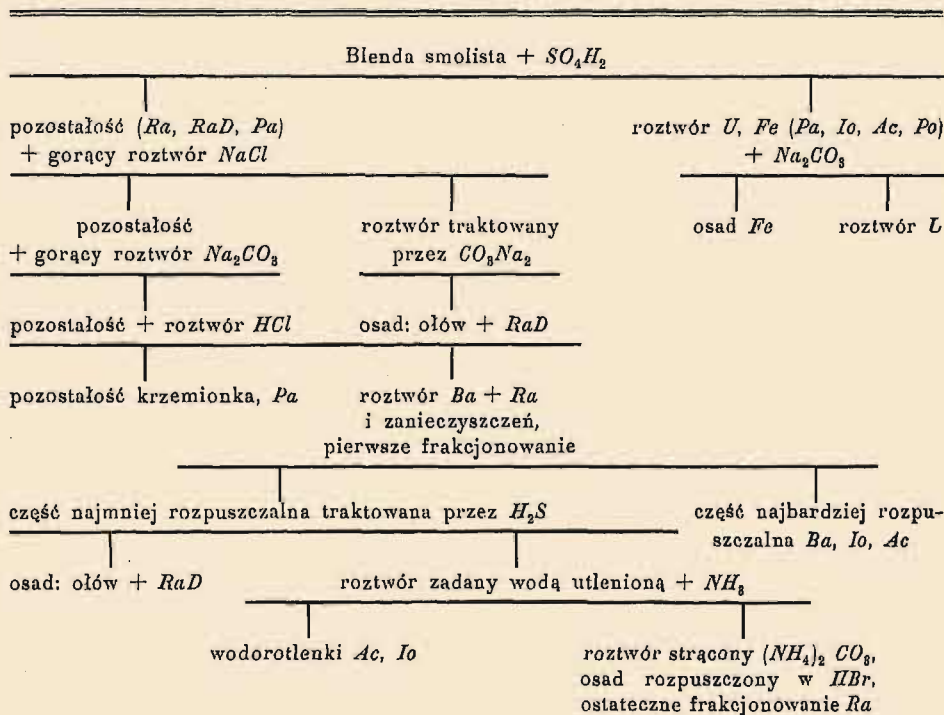
Schemat frakcjonowania jest przedstawiony na rys. 61. Najpierw należy sporządzić roztwór soli barowo-radowej (frakcja 1) nasycony w temperaturze zbliżonej do 100°; podczas stygnięcia część soli wypada z roztworu w postaci kryształów, w których stosunek Ra/Ba jest większy niż we frakcji 1. Oddzielając kryształy od cieczy macierzystej otrzymujemy frakcje 1_1 (kryształy) i 2_1 (ciecz), z których każda poddaje się tym samym

czynnościom co 1. To frakcjonowanie drugiego rzędu daje trzy frakcje: kryształy z (1_1) , oznaczone jako (1_2) , ciecz macierzystą z (1_1) , którą łączy się z kryształami z (2_1) i oznacza przez (2_2) , ciecz macierzystą z (2_1) oznaczoną (3_2) . W podobny sposób frakcjonowanie trzeciego rzędu daje 4 frakcje; tak samo postępuje się w dalszym ciągu aż do



Rys. 61.

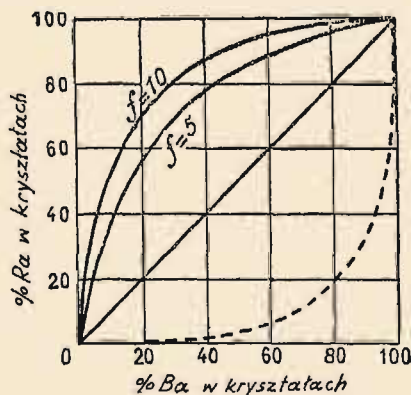
TABLICA I



otrzymania cieczy macierzystej, dostatecznie ubogiej pod względem zawartości radu, aby ją można było usunąć, co wskazuje strzałka skierowana na prawo. Z drugiej strony usuwa się również kryształy bardzo skoncentrowane, gdy ich ilość jest zbyt mała dla dalszego frakcjonowania (strzałka wskazująca na lewo). Kryształy wzbogacone zbiera się razem i potem poddaje nowemu frakcjonowaniu; ostatecznym wynikiem wszystkich czynności jest otrzymanie w czołowych kryształach czystej soli radowej.

Jeżeli, jak to dzieje się w tym przypadku, wykrystalizowuje się sole izomorficzne, tworzące roztwór stały w dowolnej proporcji, wówczas frakcjonowanie odbywa się w sposób bardzo prawidłowy. Krzywe na rys. 62 ilustrują wzajemną zależność y i x ilości Ra i Ba w kryształach, tj. wyrażonych w % całkowitej ilości każdego z tych pierwiastków w pierwotnym roztworze. Możemy zdefiniować współczynnik wzbogacania y/x oraz współczynnik podziału f :

$$\frac{y}{x} = \frac{\% Ra_{kr}}{\% Ba_{kr}}; \quad f = \frac{Ra_{kr}}{Ba_{kr}} : \frac{Ra_{roztw.}}{Ba_{roztw.}} = \frac{y}{x} : \frac{1-y}{1-x}.$$



Rys. 62.

Współczynnik f zależy od temperatury i od rodzaju użytej soli. Np. w przypadku chlorku mamy $f = 5$ w 20° ; jeżeli roztwór nasycony między 90% i 100% oziębimy do 20° , wówczas ilość wykrystalizowanego $BaCl_2$ wynosi 35%, ilość zaś $RaCl_2$ 70%, tj. $y/x = 2$. W przypadku bromku $f = 9$ lub jeszcze więcej. Rad jest rozmieszczony równomiernie w masie krystalicznej; istnienie określonych związków liczbowych świadczy o tym, że podział Ra i Ba pomiędzy roztworem i kryształami jest zjawiskiem równowagi faz; równowaga ta może jednak być do pewnego stopnia zakłócona wskutek niejednorodności roztworu, a zwłaszcza kryształów. Jeżeli $f = 1$, mamy $y/x = 1$, tj. nie zachodzi wzbogacanie ani roztworu, ani kryształów (przypadek pierwiastków izotopowych). W przypadku $f < 1$ mamy do czynienia ze wzbogacaniem się roztworu. Krzywa kropkowana, ilustrująca ten przypadek, przedstawia krystalizację frakcjonowaną szczawianów La i Ac w roztworze zakwaszonym kwasem azotowym; odcięte przedstawiają zawartość procentową La w kryształach, rzędne zaś zawartość Ac .

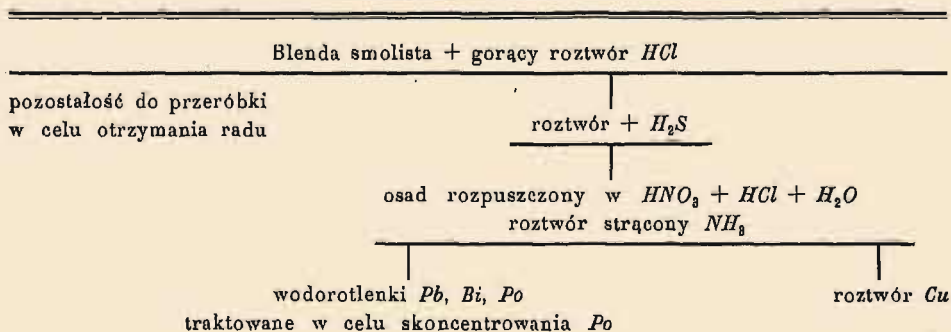
Jeżeli równowaga między roztworem i kryształami dotyczy tylko powierzchniowej warstwy kryształów, wówczas równanie należy napisać w następujący sposób:

$$\frac{dy}{dx} = \Delta \frac{1-y}{1-x}; \quad (\Delta - \text{stała}).$$

W tym przypadku f nie jest stałe dla wszystkich wartości x . Zresztą żadna z tych zależności nie sprawdza się z zupełną dokładnością.

Na tablicy II jest przedstawiony schemat przeróbki blendy smolistej w celu otrzymywania polonu. Oddzielenie polonu od bizmutu, ołowiu i innych łatwo redukujących się metali opiera się na zastosowaniu własności chemicznych i elektrochemicznych polonu opisanych w § 39.

TABLICA II.

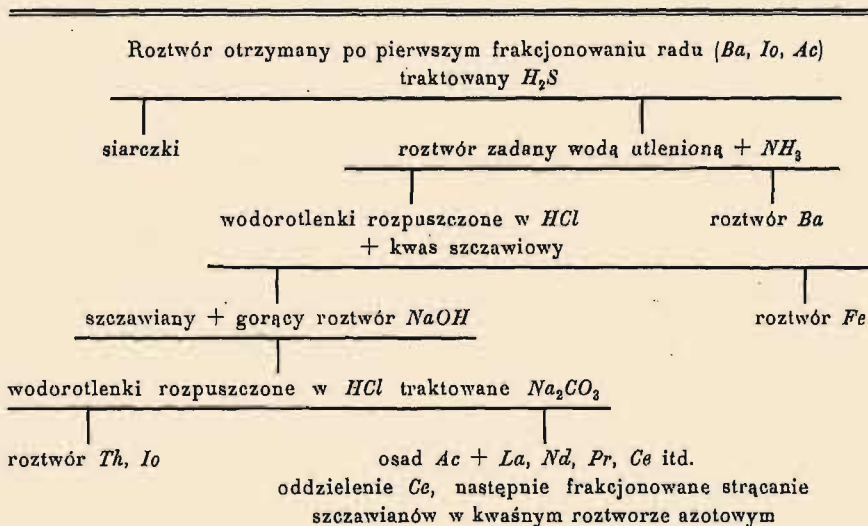


Jak widać na tablicy I, radioołów (ołów + RaD) jest jednym z ubocznych produktów fabrykacji radu; pierwiastek ten daje się oddzielić od minerału prawie całkowicie, stosunkowa zawartość RaD jest tym większa, im minerał zawiera mniej nieaktywnego, tj. zwykłego ołowiu. Radioołów bywa używany jako źródło polonu, który powstaje z RaD . Istnieje kilka sposobów wydobywania polonu nagromadzonego w radioołowiu:

1), strąca się ołów kwasem solnym w kwaśnym roztworze azotowym, przy czym polon pozostaje w roztworze. 2), polon osadza się drogą elektrochemiczną na blaszkach miedzianych lub srebrnych zanurzonych w roztworze radioołowiu; 3) polon porywa się koloidalnym osadem wodorotlenku żelazowego.

Spośród innych ubocznych produktów fabrykacji radu należy wymienić protaktyn, który znajduje się bądź w ostatecznej pozostałości procesu rozpuszczania, składającej się głównie (p. tablica I) z krzemionki, bądź w kwaśnym siarkowym roztworze uranu. Jon i aktyn znajdują się również częściowo w tym roztworze, częściowo zaś pozostają razem z nierozpuszczalnymi siarczanami i podczas pierwszej fazy frakcjonowania są przeważnie usuwane razem z frakcjami zawierającymi bar. Tablica III podaje schemat przeróbki służącej do wydobycia tych ciał, mianowicie z jednej strony mieszaniny toru i jonu, z drugiej zaś aktynu towarzyszącego lantanowi. W tej przeróbce można zastąpić kwas szczawiowy fluorowodorem, o ile rozporządza się odpowiednimi naczyniami.

TABLICA III.



Ograniczymy się tylko do niektórych wskazówek, dotyczących przeróbki innych minerałów używanych w przemyśle radu. Główne operacje są te same co w przypadku blendy smolistej, ale sposoby używane do rozpuszczania minerału i do otrzymywania siarczanów w postaci surowej mogą być różne, w zależności od natury minerału.

Karnotyt, wanadzan uranu, znajdujący się głównie w Stanach Zjednoczonych i autunit, fosforan uranu i wapnia, wydobywany przeważnie w Portugalii, mogą być rozpuszczane w niektórych przypadkach na gorąco w rozcieńczonym kwasie solnym; z roztworu wytrąca się następnie su-

rowe siarczany. W innych przypadkach jest rzeczą korzystną poprzeździć działanie rozcieńczonego kwasu solnego stopieniem z węglanem sodu.

Betafit, minerał z Madagaskaru, zawierający uran wraz z kwasem niobowym, tytanowym i tantalowym stapia się z ługiem sodowym i węglanem sodu w celu rozpuszczenia kwasów rzadkich ziem. Można również dokonać stopienia z kwaśnym siarczanem sodu i zalać wodą; rado-nośny siarczan baru pozostaje w osadzie wraz z kwasami rzadkich ziem, które można następnie oddzielić za pomocą fluorowodoru lub stopienia z ługiem sodowym.

§ 42. Minerale torowo-uranowe.

Niektóre minerały torowe z bardzo małą domieszką uranu, np. toryty, są interesujące pod względem naukowym z tego powodu, że zawierają prawie wyłącznie pochodne toru. Jednakże minerały używane w prze-myśle (torianit, monazyt) charakteryzują się dosyć znacznym stosunkiem uranu do toru, toteż w promieniowaniu biorą udział pochodne obu pier-wiastków w porównywalnych proporcjach.

Torianit jest to minerał z dużą zawartością toru, znajdujący się na Cejlonie w postaci małych kryształów sześciennych. Przeróbka kilkuset kilogramów tego minerału doprowadziła do odkrycia mezotoru i radio-toru (§ 39). Zawartość toru w torianicie może wynosić 60 — 80%, zawar-tość uranu 10 do 20%. Monazyt jest uboższy w tor, jest jednak prze-rabiany na wielką skalę w przemyśle koszulek gazowo-żarowych, ponie-waż znajduje się w wielkiej ilości w Brazylii i Stanach Zjednoczonych w tzw. piaskach monazytowych.

Monazyt, jest to krystaliczny fosforan rzadkich ziem, zawierający na ogół 6 — 12% toru. Minerał rozpuszcza się na gorąco w kwasie siarko-wym, siarczany rozpuszczalne są usuwane; wśród siarczanów nieroz-puszczalnych znajduje się bar, a razem z nim rad i mezotor 1. Przeróbka tych surowych siarczanów nie różni się w zasadzie od tej, którą opisy-waliśmy poprzednio. W cząstkowej krystalizacji rad i mezotor 1 oddzie-lają się w czołowych frakcjach, w końcowych zaś — radiotor powstający stopniowo z mezotoru. Krystalizację posuwa się aż do otrzymania chlorku lub bromku radowego, wolnego od *Ba* i zawierającego mezotor w ilości niedostrzegalnej za pomocą wagi; dalsze krystalizacje nie zmie-niają już substancji otrzymanej w ten sposób. Wszelako udział drobnej ilości mezotoru w promieniowaniu jest tak znaczny, że niektóre pro-dukty dają w miesiąc po przyrządzeniu promienie γ , których 75% po-chodzi od mezotoru (wskutek utworzenia się mezotoru 2), 25% zaś od radu (wskutek utworzenia się *RaC*). Całkowite promieniowanie γ wzrasta jeszcze w ciągu około trzech lat wskutek powstawania radiotoru i ciał od niego pochodnych. Promieniowanie osiąga następnie maximum, po czym zmniejsza się ponieważ mezotor 1 ulega zanikowi; po upływie 50 lat promieniowanie pochodzi, praktycznie biorąc, od radu, którego ilość jest wówczas o 2% mniejsza od początkowej.