

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 430

Uran in Gesteinen und Sedimenten des Erzgebirgsbruches

Von

Josef Hoffmann

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1939)

1. Geologischer Umriss des Karlsbader Gebietes.

Im Tertiär brach das einstige Erzgebirge in mehrere Teile. Das Fichtelgebirge, das heutige Erzgebirge, das Karlsbader Gebirge und der Kaiserwald blieben bestehen. Auf der entstandenen Erzgebirgsspalte treten stellenweise Thermen und Eisenquellen zutage. An manchen Stellen tritt Basalt und Phonolith auf. Durch Abflüsse einstiger Süßwasserseen des Gebirgsrückens entstand die Eger und die Tepl. Nach dem Basalt bildeten sich Braunkohlenablagerungen. Die Kaolinlager entstanden teilweise durch thermale Einflüsse.¹ Im Jungtertiär setzte sich der Aragonit der Sprudelschale ab, die die Tepl, die inzwischen ihre frühere Richtung geändert hat, zum Teil wieder abtrug. Die heißen Quellen von Karlsbad entspringen als Quelladern des Sprudels mit 72° dem Granit. Während sich in den Tiefen der Sprudelstein absetzte, entstanden in den erdnahen Lagen nur weniger dichte, fallweise lockere, poröse Sprudelsinter, die sich ständig neu bilden, wie man es beim Einlegen von Gegenständen in das Sprudelwasser, die sich dabei mit einer braunen Mineralschichte überziehen, und im großen, beim Überlauf des Sprudelbehälters

¹ Zweifellos haben Moorwässer ähnliche Wirkungen wie die Kohlensäure der Thermen (Franzensbader Braunkohlenbildung). Mineralkohlen danken einer Art Gärung bei Luftabschluß ihre Entstehung, wobei Zellstoff hauptsächlich in Kohle, Methan und Kohlensäure ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) umgesetzt wird. Die chemische Zusammensetzung der Steinkohle ist derart verschieden von der jüngeren Braunkohle, daß sie niemals in Steinkohle umwandelbar ist. Es sei hier auf eine von Prof. Dr. W. Gintl in Prag ausgesprochene, vom Verfasser miterlebte Feststellung hingewiesen. In einzelnen Braunkohlenbetrieben der Karlsbader Umgebung war einwandfrei sogenanntes angesprudeltes Wasser feststellbar, d. h. Bergwasser, das Sprudelsalze gelöst zu haben schien. Ortsweise stellte Gintl als Sachverständiger ungewöhnliche hohe Temperaturen im Kohlenflötz fest sowie das stellenweise Vorhandensein von mit Kohlendioxyd erfüllten Räumen. Da das Kohlenflötz unmittelbar auf Kaolin auflag, schloß er nicht aus, daß die stets beim Braunkohlenprozeß freiwerdenden Kohlensäuregase an der Entstehung der Kaolinbildung Anteil nahmen.

beobachten kann. Es ist der Hinweis angebracht, daß das Karlsbader Thermalgebiet mit seinen bunten geologischen Verhältnissen zwischen den Silber-Uran-Lagerstätten von Joachimsthal und den Zinn-Wilfram-Kupfervorkommen von Schlaggenwald, Schönfeld und Lauterbach liegt, wo sekundäre Uranminerale¹ gefunden wurden.

2. Das Untersuchungsmaterial

wurde im Laufe von Jahren teils vom Verfasser an Ort und Stelle gesammelt, teils wurde es ihm beigelegt.

Untersucht wurden: Granite, die wegen ihrer Lage gegenüber den Karlsbader Quellen eine besondere Bedeutung hatten, alte und junge Quellsedimente und Mineralfunde, die am Kontakt des Granits entstanden, ferner durch Kohlenbrände hervorgerufene Mineralien der Kaolinlager, einschließlich diluvialer Ablagerungen innerhalb Karlsbad. Die beigelegte Skizze gibt Auskunft über das Vorkommen des untersuchten Materials. Für den Entwurf wurden einige Einzelheiten der Knettschen Skizze² eines Vortrages, gehalten am 15. Bohrtechnikerkongreß in Karlsbad, 1901, entnommen; die geologischen Verhältnisse im Stadtgebiete von Karlsbad und Umgebung sind unter Zugrundelegung der Generalstabskarte der ehemaligen Tschechoslowakischen Republik gezeichnet worden.

3. Die Ermittlung des Urangehaltes.

F. Hernegger³ benutzte mit Uran aktiviertes Natriumfluorid, das, von U. V. angeregt, grünlich fluoresziert, zum Nachweis geringer Uranmengen, die mit anderen Methoden nicht mehr nachweisbar sind. Er arbeitete den Nachweis gemeinsam mit Berta Karlik⁴ zur mengenhaften Bestimmung aus. Die vom Verfasser vorgenommenen Untersuchungen bewiesen, daß sich diese Methode trotz der zuweilen verwickelten Zusammensetzung bei Silikatgesteinen mit bestem Erfolg verwenden ließ. Bei der Analyse wurde die Kieselsäure restlos abgeschieden. Nach fallweiser Fällung durch Schwefelwasserstoff wurden nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Abdampfen, Lösen und Filtrieren wie sonst, die mit Ammoniak fällbaren Hydroxyde mit reinstem Ammoniak gefällt, in Salzsäure gelöst, durch restlose Fällung mit Ammoniumkarbonat vom Uran getrennt und der ammoniumfreie Rückstand der Uranklösung mit 1 g Natrium-

¹ J. Hoffmann, Prkt. Geologie, 12, 4. Heft (1904), 123.

² Der Name „Knett“ wurde auf Grund der Sippenforschung zu „Kenett“ geändert. Der frühere Name Knett wurde nur dort verwendet, wo er bei früheren Veröffentlichungen verwendet ist.

³ Friedrich Hernegger, Methoden für einen empfindlichen Urannachweis in Quellwässern und Quellsedimenten, Ak. Anz. Nr. 2, 19. Jänner 1933.

⁴ Friedrich Hernegger und Berta Karlik, Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Uranmengen und der Urangehalt des Meerwassers. Ak. Ber., Wien, IIa, 144, 5. u. 6. H. (1934), 217.

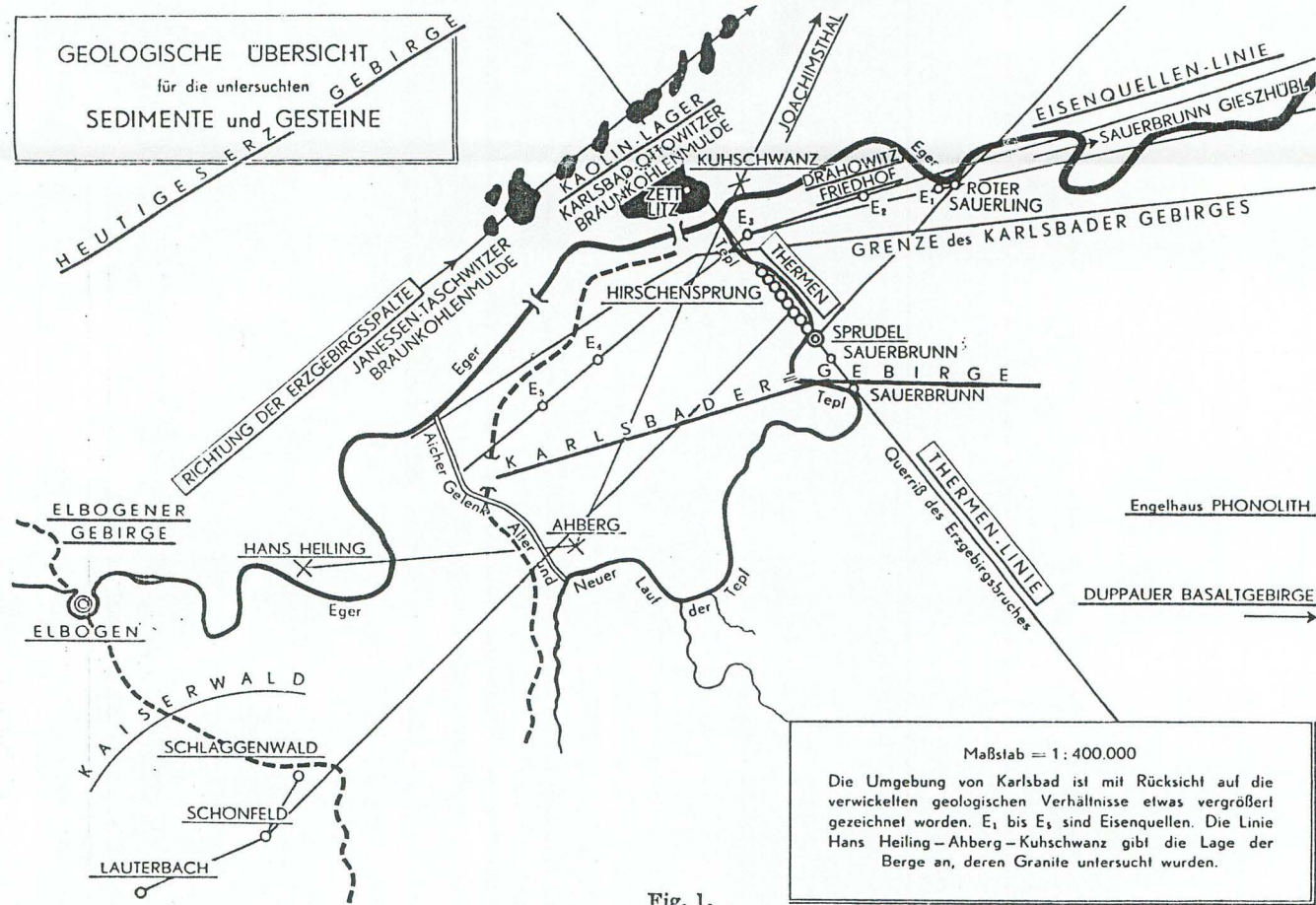


Fig. 1.

fluorid durch Lösung, Abdampfen und Verreiben innigst vermengt. Daraus können 40 Natriumfluoridperlen im Gewicht von 25 mg hergestellt und ihre Fluoreszenzstärke mit gleich großen und gleich schweren Natriumfluoridperlen bekannten Urangehaltes verglichen werden. Benutzt wurden vom Verfasser aus einer von F. Hernegger zur Verfügung gestellten genauen Vergleichsurlösung 10^{-6} hergestellte Vergleichslösungen, beginnend mit 10^{-9} , endigend mit $5 \cdot 10^{-6}$ g U. Fallweise konnte der Uranwert einer Versuchsperele erst nach einer bestimmten Verdünnung mit Natriumfluorid ermittelt werden. Die Fluoreszenzunterschiede sind bei der verwendeten Methode derart scharf abgegrenzt, daß Analysenfehler einer halben Größenordnung ausgeschlossen sind. Die gefundenen Uranwerte wurden in entgegenkommender Weise durch F. Hernegger zum Teil mit seinen eigenen Vergleichsperelele verglichen, wodurch die Fluoreszenzstärke in allen Fällen doppelt überprüft sind und einseitigen Beobachtungsfehlern vorbeugt ist.

4. Der Urangehalt der untersuchten Granite.

Untersucht wurden feinkörniger Granit vom sogenannten Kuhschwanz,¹ der nicht mehr dem Karlsbader Gebirge angehört, der etwas vom linken Teplufer abseits gelegene Granit des Hirschenprunges, der feinkörnige Granit des Ahberges und der aplitische Granit vom versteinerten Brautzug des Hans-Heiling-Felsen, der ähnlich wie der Granit vom Kuhschwanz auf dem linken Ufer des Egerflusses steht. Die ersten drei Granite liegen fast in einer Linie, die den Winkel der Thermallinie und der Linie der Eisenquelle ungefähr halbiert. Die gezogene Linie schneidet die Verbindende der Granite des Kaiserwaldes mit den Thermen wie auch die Eisenlinien und den Teplfluß in der Nähe des Deltas der Eger. Zu den absichtlich bevorzugten Graniten ist zu sagen: Der Elbogener Granit ist das älteste Gestein, das starken Pressungen ausgesetzt war. Es hat deshalb viele Störungen erlitten, die durch gangförmige Nachschübe jüngeren Granits gekennzeichnet sind. Es konnte die Verwitterung bis in erhebliche Tiefe wirksam werden, weshalb die Granitfarbe braun erscheint. Zu den ersten Auskristallisationen gehören die großen Einsprenglinge von Orthoklaszwillingen, die für diesen Granit charakteristisch sind. Sie finden sich auch in den Graniten, vom Kuhschwanz beginnend, beim Hans-Heiling-Felsen, der der östliche Ausläufer des Elbogener Granits ist, endigend, aber in kleineren, im Granit des Ahberges alabasterweißen, im Felsen des Hirschenprunges gelblich bis rötlichen Kristallen. Der chemischen Zusammensetzung nach zu schließen, entstammen die untersuchten Granite einem gemeinsamen Magma. Der Gehalt des Gesamteisens, der mitunter in

¹ Die ortsübliche Bezeichnung jenes aufragenden Granitberges, auf dem der Bahnhof Karlsbad-Fischern steht.

Beziehung gebracht wird mit dem Urangehalt, erreicht im Granit des Hirschensprunges den Höchstwert mit 2.11, im Granit des Ahberges und Hans Heiling den niedrigsten Wert mit 2.01% FeO. Dazwischen liegt der Eisenwert des Granits vom Kuhschwanz.

Die Bestimmung des Urangehaltes.

Eine Berechnung des Uranwertes erfolgt in einfachster Weise dadurch, daß die Fluoreszenzstärke einer Perle, $d = 3$, Gewicht = 25 mg, eines Grammes Natriumfluorid = 40 Perlen in das Verhältnis zum Gewichte der Einwaage der Probe gesetzt wird, woraus sich der Wert g Uran/ g Probe und daraus die hundertfache Größe als %-Uran ergibt.

Einwaage in g und die festgestellten Fluoreszenzstärken, aus denen die in der Gesamtübersicht angeführten Uranwerte der Granite errechnet wurden.

A. Granite des Karlsbader Gebirges.

| Granit | Einwaage | Fluoreszenzen: 1 Perle von 0.5 g NaF | nach dem Verdünnen 1 : 9 |
|-------------------------------------|----------|---|--|
| Hirschensprung... | 1.27 | größer als 10^{-7} | zwischen 10^{-8} und 5.10^{-8} , In Rechnung gesetzt $2.5.10^{-7}$ |
| Hirschensprung, verwittert | 1.00 | 5.10^{-8} | 5.10^{-9} |
| Ahberg | 1.00 | 10^{-7} | 10^{-8} |

B. Die angrenzenden Granite des linken Egerufers.

| | | | |
|--|------|----------------------------|---------------------------------|
| Kuhschwanz | 1.11 | 10^{-7} | 10^{-8} |
| Hans Heiling ¹ | 1.00 | 5.10^{-8} | 5.10^{-9} |
| Hans Heiling, verwittert | 1.00 | kleiner als 5.10^{-8} | geschätzt 2.10^{-9} |
| Hans Heiling, sehr stark verwittert | 1.00 | etwas mehr als 5.10^{-9} | In Rechnung gesetzt 6.10^{-9} |

C. Elbogener Granite.

| | | | |
|---|------|-------------------------|------------------------|
| Neue Straße, rechtes Egerufer, gegenüber der Burg, braun verwittert .. | 1.00 | U-Banden sichtbar | geschätzt 5.10^{-10} |
| Kettenbrücke | 0.59 | kleiner als 5.10^{-8} | 3.10^{-9} |

¹ Dieser Granit ragt in eigentümlichen Felsformen aus der Landschaft empor und neigt zu blockartigen Absonderungen, in denen die Verwitterung einsetzte, wodurch riesenähnliche Gebilde entstanden, die im Volksmund der versteinerte Hochzeitszug des Fischers Hans Heiling heißen, die die Egernixen verzauberte.

Vom Granit der nächsten Umgebung der Stadt Elbogen waren dem Verfasser derzeit keine unverwitterten Stücke erreichbar, doch wurde zu Beginn des verflossenen Jahrhunderts zum Bau der Kettenbrücke angeblich aus einem tief angelegten Steinbruch nahe dem sagenhaften Reiterfelsen des linken Egerufers Granitquadern hergestellt. Obgleich die erst vor kurzer Zeit abgebrochene Kettenbrücke 130 Jahre lang den Verwitterungseinflüssen ausgesetzt war, war der Granit nur oberflächlich verändert. Vom unverwitterten Granit der Brücke stammt die Probe 2, Abteilung C, weil sie als Muster eines porphyrischen Granits des Elbogener Gebirges gelten darf, während in den zur Zeit im Betrieb stehenden Steinbrücken Granite nur mit kleiner entwickelten Orthoklaskristallen gebrochen werden, als es beim Granit der Kettenbrücke der Fall war. Es ist zu bemerken, daß sämtliche porphyrischen Granite des Elbogener Gebirges kiesel-säurereicher gefunden wurden, als die untersuchten Granite des Karlsbader Gebirges.

Reihung der Granite bezüglich ihres Urangehaltes.

1. Hirschsprung: $3.9 \cdot 10^{-4} \%$.
2. Ahberg: $2.0 \cdot 10^{-4} \%$.
3. Kuhschwanz: $1.7 \cdot 10^{-4} \%$.
4. Hans Heiling: $1.0 \cdot 10^{-4} \%$.
5. Elbogener Gebirgsgranit: $1.0 \cdot 10^{-6} \%$.

Es ist somit der den Thermen zunächstgelegene der uranreichste, woran sich in abfallender Reihung des Urangehaltes der südlich benachbarte Granit vom Ahberg und anschließend der nördlich benachbarte Granit vom Kuhschwanz anreihet, dem dessen nächstgelegene Ausläufer des Elbogener Gebirges folgen, während der typische Elbogener Gebirgsgranit der uranärmste ist. Der starke Abfall des Elbogener Granits geht zufällig oder begründet, mit einer Abnahme des Kieselsäuregehaltes Hand in Hand.

Elbogener Gebirgsgranit: $1.0 \cdot 10^{-6} \%$ U; 68.21% SiO_2 .

Karlsbader Granite: 3.9 bis $1.7 \cdot 10^{-4} \%$ U; 72.01 bis 71.21% SiO_2 .

Einfluß der Verwitterung auf den Uragehalt.

Die gefundenen Uranwerte der Granite des Karlsbader Gebirges, Z. 1 und 2, und die angrenzenden Granite, Z. 2 bis 4, beweisen, daß der Uragehalt dieser Gesteine durch Verwitterung vermindert wird, was vermutlich auf die Entstehung wasserlöslicher Alkaliuranylkomplexe $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_4$ zurückzuführen ist.

Der Uragehalt zweier wesentlicher Granitbestandteile.

In Elbogener Granitproben war feststellbar, daß schwarzer Glimmer stärker uranhaltig ist als der Orthoklas.

Orthoklas des Granits der Kettenbrücke: $E = 1.94$; die Fluoreszenz der Perle von 1 g NaF = 10^{-8} , woraus sich ergibt: $2.1 \cdot 10^{-7} \text{ g U/g Orthoklas} = 2.1 \cdot 10^{-5} \%$ U.

Orthoklas des Granits der Zech/Elbogen, gegenüber der Volksschule: $E = 1.18$; die Perle von 1 g NaF = etwas stärker als $5 \cdot 10^{-9}$, in Rechnung gesetzt $6 \cdot 10^{-9}$, woraus sich ergibt: $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}\text{ g U/g Orthoklas} = 2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}\text{ \% U}$.

Schwarzer Glimmer des Granits der Kettenbrücke: $E = 0.52$; die Perle unter den gleichen Bedingungen wie vorher: $5 \cdot 10^{-8} = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}\text{ g U/g Glimmer} = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}\text{ \% U}$.

Schwarzer Glimmer des Granits der Zech: $E = 0.55$; die Perle zeigte eine kaum stärkere Fluoreszenz als beim Glimmer der Kettenbrücke, so daß $5 \cdot 10^{-8}$ in Rechnung gesetzt wurde: $3 \cdot 6 \cdot 10^{-7}\text{ g U/g Glimmer} = 3 \cdot 6 \cdot 10^{-5}\text{ \% U}$.

5. Durch physikalische Umstände gebildete Thermalsedimente.

Die Sedimente bestehen hauptsächlich aus normalen Karbonaten, die Eisenhydroxyde eingelagert haben.

1. Sprudelsinter 1 ist ein poröses Mineral geringer Härte von stellenweise gelbweißlicher bis lichtgelbbraunlicher Färbung, das an manchen Stellen radialkonzentrischen Bau verrät und gegen die äußere Abgrenzung Andeutungen von Bänderungen aufweist, die wellig verlaufen. Beim Anfassen lösen sich Partikeln ab. Das Mineral stammt von Bauarbeiten in der Nähe des Tepflusses.

Sinter 2. Er erscheint ähnlich gebaut, nur weist er noch stellenweise grünbläuliche Färbungen auf, die vivianitischer Natur sind. Er ist noch leichter gebrechlich als der Sinter 1.

Bestimmung des Urangehaltes:

Sinter 1. $E = 1.00\text{ g}$; die Perle von 1 g NaF ergab die Fluoreszenz $5 \cdot 10^{-9}$, dem entspricht: $2 \cdot 10^{-7}\text{ g U/g Sinter} = 2 \cdot 10^{-5}\text{ \% U}$.

Sinter 2. $E = 1.00\text{ g}$; die Perle von 1 g NaF zeigte die Fluoreszenz $5 \cdot 10^{-8}$, was einem Gehalt entspricht: $2 \cdot 10^{-8}\text{ g U/g Sinter} = 2 \cdot 10^{-4}\text{ \% U}$.

Sinter 1 lag im Freien und wurde dem Verfasser von Frau Johanna Kreß übermittelt; Sinter 2 stammt vom Quellenamt in Karlsbad und wurde aus dem Ablaufgraben des Überlaufes des Sprudelbehälters entnommen. Der verschiedene Urangehalt kann möglicherweise dadurch bedingt sein, daß während des Liegens im Freien der Sinter 1 uranärmer geworden ist. Andererseits zeigen die Sprudelablagerungen je nach den physikalischen Umständen Verschiedenheit, die sich auch in der Färbung äußert; so verfärben sie sich schwarz, werden sie plötzlich gekühlt,¹ was vermutlich auf die Fixierung des Wertigkeitszustandes der Eisenionen beruht, wie sie in der zutage tretenden Sprudellösung enthalten sind.

¹ Vergleich: Abschreckverfahren, um den Ionenzustand einer Schmelze festzuhalten.

3. Die weiße Bänderung ergab sich als uranlos.

4. Die rötliche Bänderung oberhalb der untersten Schichte *b*: $E = 1.00$; die Perle von 1 g NaF zeigte 10^{-8} , woraus sich ergab: 4.10^{-6} g U/g rötliche Bänderung = 4.10^{-4} % U.

5. Die braune obere Schichte *b*: $E = 0.87$; die Perle von 1 g NaF ergab 5.10^{-8} ; der Urangelalt entspricht somit: $2.3.10^{-6}$ g U/g braune Bänderung = $2.3.10^{-4}$ % U.

Die schwarze Bänderung ist daher die uranreichste.

6. Barytvorkommen als Thermalbildung.

Der Baryt tritt nur stellenweise in größeren Mengen auf; die durch J. Kenett nachgewiesene Entstehung in den Wegen der Orchesterquelle, des Hinteren Mühlbrunnens, der Felsenquelle, des Schloß- und Kaiserbrunnens ist insofern beachtenswert, weil er dort als Ergebnis thermaler Umsetzung vorkommt, während er sonst als häufiges Mineral der Erzgänge bekannt ist. Es ist naheliegend, daß größere Barytkristalle nur dort entstehen konnten, wo Lösungen nicht durch starke Quellungspulse bewegt waren. Sein Auftreten nahe den Mündungen verzweigter Thermalquellen an Gesteinwänden, in Spalten und Höhlungen als Einzelkristalle oder zu Gruppen vereinigt, spricht dafür. Mitunter sind die Kristalle auf einer kaolinisierten Masse gebettet, fallweise befinden sie sich in derart dünnen Spalten und Rissen des aus Granit hervorgegangenen Hornsteines, daß sie erst beim Zerschlagen des Hornsteins sichtbar werden. Der zeitweise Quelledruck trieb die Thermallösung bis in die feinsten Gesteinritzen vor, setzte das vom Verfasser in den Orthoklasen nachgewiesene Bariumsilikat in wasserlösliches Bariumhydrokarbonat um, das somit bereitstand, um mit Sulfationen ruhender oder langsam vorbeiwandernder Thermallösung an der Gesteinswandung in Reaktion zu treten. Hierbei konnten Barytkristalle so lange anwachsen, als der Bariumvorrat des Orthoklases hinreichte. Es war experimentell nachweisbar, daß nur dann verhältnismäßig rasch übermikroskopische Barytkristalle entstehen, wenn die an der Reaktion teilnehmenden Ionen nicht in gemischter Lösung, sondern nur an den Grenzflächen wirksam werden. Hiermit steht im Einklang, daß Kenett auch ein Vorkommen entdeckte, das das Alter von 28 Jahren nicht überschritten haben konnte. Das Auftreten kaum mehr mit freiem Auge sichtbarer Barytkristalle in manchen Ockern, nahe der Quelläufmündungen, dürfte in der Weise möglich geworden sein, daß Ferrohydrokarbonate, die sich späterhin als Ocker ablagerten, beim Kontakt des Gesteines Bariumionen mitrissen. Das Mitreißen dieser Verbindungen bei künstlicher Fällung steht damit im Einklang.

Der Radiobaryt Kenett.

Kenett wies als erster nach, daß manche der Karlsbader Baryte die lichtempfindliche Platte verhältnismäßig rasch schwär-

zen. Bisher sind im Schrifttum die Eigenschaften der farbigen Streifung nicht beschrieben, die im polarisierten Licht¹ rot aufleuchten, bei Salzsäurebehandlung dreiwertiges Eisen in Lösung bringen und beim trockenen Erhitzen hochrot werden. Es handelt sich somit hier um ein Mitreißen von Eisenionen auch als Einschlüsse in den Kristallen. Nicht angeführt im Schrifttum sind ferner die selten vorkommenden wasserhellen und grünlich bis bläulich gefärbten Baryte sowie die chemische Zusammensetzung der Barytauflagerungen.

Die Auflagerungen des Baryts.

Die Voruntersuchung mit weißen Barytkristallen, bzw. deren Pulver ergab, daß sich beide bei einer zweistundenlangen Behandlung in $n/2$ Salzsäure, praktisch gewertet, nicht lösen. Wurden Radiobaryte von Karlsbad der gleichen Behandlung unterworfen, färbte sich die Flüssigkeit gelb; in ihr, bzw. in den mechanisch abgelösten Auflagerungen (Krusten) ließen sich stets die Ionen nachweisen: der Kohlensäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, des Eisens, Kalziums, Natriums, fallweise des Mangans, mitunter auch des Aluminiums. Die Auflagerungen haben somit sinterähnliche Zusammensetzung. In roten Auflagerungen konnte ein durch Schwefelwasserstoff fällbares Sulfid festgestellt werden, das in das Nitrat umgesetzt, beim Schütteln mit Dithizonlösung, ähnlich wie es bei Kupferionen der Fall ist, gelbbraune Verfärbung ergab. In einer Pulverprobe, die aus nicht vorbehandelten Barytkristallen hergestellt worden war und dem Verfasser von Herrn Hofrat Dr. Kenett zur Verfügung gestellt wurde, waren neben Kupfer- auch Bleiionen nachweisbar. Es gelang ferner bei der Behandlung rauhfächiger Radiobaryte vom Hinteren Mühlbrunnen mit Salzsäure und Zink durch die eintretende Schwärzung alkalischer Bleilösung die Gegenwart von Schwefelionen² nachzuweisen, deren sicherer Nachweis in Sprudelablagerungen nicht gelang. Außerdem konnte Uran gefunden werden: $E = 0.50$; die Perle von 1 g NaF zeigte etwas weniger als $5 \cdot 10^{-8}$, beim Verdünnen 1:9 wurde die Fluoreszenz auf $3 \cdot 10^{-7}$ geschätzt, woraus sich ergab: $2.4 \cdot 10^{-6}$ g U/g Baryt = $2.4 \cdot 10^{-4}$ % U.

Die Uranbestimmung bei gelblichen Auflagerungen des Baryts, des gleichen Vorkommens, die noch mechanisch ablösbar waren, ergab: $E = 0.15$; die Fluoreszenz der Perle wie vorher zeigte 10^{-8} an, verdünnt war sie 10^{-7} ; der Urangelalt ist somit $2.6 \cdot 10^{-6}$ g U/g Auflagerung = $2.6 \cdot 10^{-4}$ % U.

¹ Polarisationsmikroskop.

² Somit mit Wasserstoff im Entstehungszustand reagierende Ionen, die nicht als SO_4^{--} , sondern als S^{--} , Polysulfid-Ionen, SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, bzw. $\text{S}_2\text{O}_6^{--}$ vorliegen können. Die diesbezüglichen Untersuchungen werden nach dem Eingang der erforderlichen Proben fortgesetzt. Die ungleich schwächere Einwirkung auf Bleilösungen, im Falle das Mineral nur mit HCl erwärmt wird, läßt vermuten, daß es sich um ein schwerlösliches Sulfid handeln dürfte.

Rötliche Auflagerungen, die von Barytkristallen im Gewicht von 1.00 g in Pulverform durch $n/2$ Salzsäure abgelöst wurden, hinterließen nach dem Waschen und Trocknen des Pulvers bei 100° 0.9699 g Baryt. Es löste sich somit 0.0301 g Auflagerung ab. Die Perle von 1 g NaF ergab die Fluoreszenz $5 \cdot 10^{-9}$, woraus sich ergibt: $6 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ g U/g Auflagerung = $6 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$ % U.

Bei scheinbar auflagerungsfreien Barytkristallen vom Mühlbrunnen sank der Uranwert gegenüber den mechanisch ablösbaren, gelb gefärbten Auflagerungen: $E = 0.5000$ Barytpulver; die Perle von 1 g NaF ergab 10^{-9} , weshalb der Baryt enthielt: $8 \cdot 10^{-7}$ g U/g Baryt = $8 \cdot 10^{-5}$ % U.

Es schwankt somit der Urangelalt des Baryts scheinbar entsprechend der jeweiligen Auflagerung. Es wurde deshalb untersucht, wieviel Uran nach vorsichtiger Salzsäurebehandlung im Baryt verbleibt.

Es wurden in einer Platinschale absichtlich stark rauhfächige Barytkristalle, die nur mit einigen Stäubchen gepulverten Baryts zu genau 10.000 g ergänzt worden waren, durch acht Stunden in je vier Abschnitten im Wasserbad mit $n/2$ Salzsäure behandelt; nach je zwei Stunden wurde die Säure gewechselt und der Kristallrückstand gründlichst mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen der letzten Flüssigkeit und einer vierstündigen Trocknung bei 100° mit bedeckter Schale (Dekrepitation der hydrothermal gebildeten Kristalle) wog der Rückstand 9.0111, weshalb sich von der Oberfläche abgelöst hatte: 0.9889 g Auflagerung. Die Fluoreszenz einer Perle aus 1 g NaF zeigte $5 \cdot 10^{-8}$, woraus sich die Uranmenge ergibt: $2 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ g U/g Auflagerung = $2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ % U, somit etwas geringer, als sie die Uranbestimmung der mechanisch abgelösten gelblichen Auflagerung erbrachte.

Der sorgfältigst gepulverte Rückstand ergab nach dem Karbonataufschluß noch eine erfaßbare Uranmenge, bei der sich die Perle von 1 g aktiven NaF noch schwächer als 10^{-9} zeigte, und schätzungsweise bei $5 \cdot 10^{-10}$ gelegen war. Es verblieben somit im Kristallpulver ungefähr $2 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$ g U/g Baryt = beiläufig $2 \cdot 10^{-7}$ % U, eine Menge, die um zwei Größenordnungen unterhalb der der gefundenen Thermalockerwerte liegt.¹

Baryt der Hügelquelle in Teplitz.

Im Teplitzer Gebiet kommt der Baryt in großen, bis 6 cm langen Kristallen in Hohlräumen der mit Hornstein verkitteten Porphyrreste vor und wird in grüner bis blauer, wie auch gelblicher bis bräunlicher Farbe aufgefunden. Er wird hier vergleichshalber zu den Karlsbader Vorkommen angeführt: $E = 2.66$;

¹ Hierzu ist zu bemerken, daß das Uran im Betrag von ungefähr 1% des Gesamtbetrages vermutlich im Barytkristall enthalten ist, andererseits ist nicht sicher ausschließbar, daß es sich um Uranspuren handelt, die beim Ablösen auf dem Baryt verblieben.

die Perle von 1 g NaF ergab eine Fluoreszenz höher als 10^{-6} ; sie zeigte auch bei Verdünnung mit 1:9 noch immer die Fluoreszenzstärke der Vergleichsperle 10^{-6} . Es entsprechen somit 40 NaF-Perlen dem Werte $4 \cdot 10^{-4}$, woraus sich ergibt: $1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ g U/g Baryt = $1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ % U!

7. Einige Mineralien der Kaolinlager bei Karlsbad.

1. Reiner Kaolin von Zettlitz wurde uranfrei gefunden.
2. Porzellanjaspis der Janessener Kohlenmulde. Unter den verschiedenfarbigen Mineralien, die durch Kohlenbrände¹ aus Porzellanerde hervorgingen, wurden nur gelb und grau gefärbte untersucht.

1. Gelber Porzellanjaspis. $E = 0 \cdot 51$; die Perle von 1 g NaF ergab $5 \cdot 10^{-9}$, weshalb in ihm enthalten ist: $3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ g U/g Jaspis = $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ % U.

2. Grauer Porzellanjaspis. Von $E = 0 \cdot 61$ wurde unter gleichen Umständen wie vorher, eine etwas stärkere Fluoreszenz gefunden, die auf $6 \cdot 10^{-9}$ geschätzt wurde. Dieser Wert in Rechnung gesetzt: $3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ g U/g Porzellan = $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ % U.

8. Diluviale Ablagerungen der Drahowitzter Terrasse.

Untersucht wurde der Letten, aus dem der Rote Sauerling entspringt, sowie die Erde des Friedhofes, die ähnlich zusammengesetzt ist, nur in den Proben mehr pflanzliche Reste enthält.

1. Letten des Roten Sauerlings. $E = 0 \cdot 98$. Die Perle von 1 g NaF zeigte $5 \cdot 10^{-9}$, woraus sich ergibt: $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ g U/g Letten = $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ % U.

2. Friedhofserde. $E = 0 \cdot 998$. Die Perle wie oben, zeigte eine scheinbar etwas stärkere Fluoreszenz als beim Letten des Roten Sauerlings. Beim Verdünnen mit 1:9 NaF konnte es nicht bestätigt werden. Es scheinen somit nur $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ g U/g Erde = $2 \cdot 10^{-5}$ % U darin vorhanden zu sein.

9. Vergleichsproben aus dem Franzensbader Gebiet.

1. Roter Ton, entstammend einem Bohrloch der Glauberquelle 4: $E = 1 \cdot 00$ g; eine Perle von 1 g NaF ließ schwache Uranbanden erkennen; die Fluoreszenz dürfte im Gramm des Tons ungefähr 10^{-8} erreichen.

2. Eisenmineral, aus dem Moorlager, der Soos, enthielt neben verschiedenwertigen Eisenionen Titan-, Phosphat-, Magnesium- und Alkalimetallionen. Außer Karbonatspuren sind auch Hydroxylionen zugegen. Es ist das Mineral als ein verunreinigter

¹ Kohlenbrände können durch verschiedene Ursachen bedingt sein. Bedingung hierzu ist der Luftzutritt. Spuren solcher stattgefundenen Brände wurden im Karlsbader Gebiet von J. Kenett und unabhängig von ihm auch von H. Leitmeier nachgewiesen. Die vom Verfasser untersuchten Porzellanjaspisse stammen aus oberen Kaolinschichten, was damit im Einklang steht, daß sie bei Luftzutritt aus Kaolin und den angrenzenden Letten entstanden.

Brauneisenstein mit Ferroferritmolekeln anzusprechen. Die Perle von 1 g NaF zeigte bei einer Einwaage von 1.19 g Mineral die Fluoreszenz 10^{-9} , woraus sich ergibt: $3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$ g U/g Mineral = $3 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$ % U.

3. Lava des Kammerbühls. E = 1.00 g; eine Perle von 0.5 g NaF zeigte 10^{-8} , somit $2 \cdot 10^{-7}$ g U/Lava = $2 \cdot 10^{-5}$ % U.

4. Vulkane Schlacke des Kammerbühls. E = 1.00 g eine Perle aus 1 g NaF zeigte die Fluoreszenz 10^{-9} , woraus sich ergibt: $2 \cdot 10^{-8}$ g U/g Schlacke = $2 \cdot 10^{-6}$ % U.

Die untersuchte Schlacke ergab zum Gegensatz zur vorher untersuchten Lava ein graues Pulver. Da sie 0.59 H₂O und 0.39 H₂O⁺ enthielt, war zu vermuten, daß sie verwittert sei. Es wurde das zur Verfügung stehende Material zerschlagen und nach unverwitterten Anteilen gesucht. In einer der Schlacken fand sich ein Kern dunkler Färbung vor, wie sie der Lava eigen ist. Die Untersuchung bezüglich des Urangeltes ergab die gleiche Uranmenge wie sie bei der Lava gefunden wurde:

Vulkane Schlacke, unverwittert. E = 0.50 g; die gleiche Perle wie vorher, ergab 10^{-8} , somit $2 \cdot 10^{-7}$ g U/g Schlacke = $2 \cdot 10^{-5}$ % U.

Gesamtübersicht über die gefundenen Uranwerte.

| Zahl | Name, Fundort | g U/g Substanz | % U | Anmerkung |
|------|--|---------------------------|---------------------------|--|
| 1 | Granit, Hirschensprung .. | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ | |
| 2 | Granit, Hirschensprung .. | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | verwittert |
| 3 | Granit, Ahberg | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | |
| 4 | Granit, Kuhschwanz..... | $1 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ | |
| 5 | Granit, Hans Heiling.... | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | |
| 6 | Granit, Hans Heiling.... | $4 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ | stärker verwittert |
| 7 | Granit, Hans Heiling.... | $1 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ | sehr stark verwittert |
| 8 | Granit, Neue Straße, El- bogen | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ | sehr stark verwittert |
| 9 | Granit, Kettenbrücke, El- bogen | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ | |
| 10 | Orthoklas, Elbogen..... | $2 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ | etwas angewittert |
| 11 | Orthoklas, Zech..... | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ | etwas angewittert |
| 12 | Schwarzer Glimmer aus Z. 9 | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ | |
| 13 | Schwarzer Glimmer, Zech | $3 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ | teilweise mit Mus- kovit untermengt |
| 14 | Sprudelsinter, Karlsbad .. | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | lag längere Zeit im Freien |
| 15 | Sprudelsinter, Karlsbad .. | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | |

| Zahl | Name, Fundort | $\frac{g \text{ U}}{g \text{ Substanz}}$ | % U | Anmerkung |
|------|---|--|---------------------------|---|
| 16 | Quellocker, Bernhardsbrunnen..... | $7 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | |
| 17 | Quellocker, Marktbrunnen | $7 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ | |
| 18 | Schwarzer Sprudelstein .. | $2 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ | |
| 19 | Weißer Sprudelstein | 0 | 0 | |
| 20 | Rötlicher Sprudelstein ... | $4 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | |
| 21 | Brauner Sprudelstein | $2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ | |
| 22 | Auflagerung des Baryts, rötlich, Hinterer Mühlbrunnen..... | $6 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$ | enthält Kupferionen |
| 23 | Auflagerungen des Baryts, gelblich, Hinterer Mühlbrunnen..... | $2 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ | |
| 24 | Baryt, scheinbar auflagerungsfrei, Mühlbrunnen..... | $8 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | |
| 25 | Barytpulver, Karlsbad, ohne nähere Angabe... | $2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ | enthält Kupfer-, Blei- und S-Ionen (Radio-baryt, Kenett) |
| 26 | Baryt, mit Auflagerungen, Hinterer Mühlbrunnen. | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | stark rauhfällige Kristalle. Die Auflagerungen wurden chemisch abgelöst |
| 27 | Der Baryt nach der Säurebehandlung | $2 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ | die Werte geben den mutmaßlichen Gehalt des Baryts an |
| 28 | Baryt, Hügelquelle Tep-litz | $1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ | |
| 29 | Kaolin, rein, Zettlitz..... | 0 | 0 | |
| 30 | Porzellanjaspis, gelb, Janessen | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ | |
| 31 | Porzellanjaspis, grau, Janessen | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ | |
| 32 | Letten vom Roten Säuerling, Karlsbad | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ | diluviale Ablagerung der Drahowitzterrasse |
| 33 | Friedhofserde, Karlsbad.. | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ | diluviale Ablagerung der Drahowitzterrasse |
| 34 | Roter Ton. Bohrloch der Glaubergquelle 4, Franzensbad | $1 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | |
| 35 | Magnetit-Limonit, Moorlager Franzensbad (Soos) | $3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$ | |

| Zahl | Name, Fundort | $\frac{g\ U}{g\ Substanz}$ | $\% U$ | Anmerkung |
|------|---|----------------------------|-------------------|------------|
| 36 | Lava, Kammerbühl-Franzensbad-Eger | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| 37 | Vulkane Schlacke, Kammerbühl | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| 38 | Vulkane Schlacke, Kammerbühl | $2 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | verwittert |

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, jenen, die ihm für die Untersuchungen Gesteine und Mineralien übermittelten, wärmstens zu danken; es sind dies: Herr Hofrat Dr. Josef Kenett, Wien, Frau Bankbeamtin Johanna Kreß, Karlsbad, Herr Diplom-Ing. Gustav Matschak, Elbogen, Herr Baurat Diplom-Ing. Max Pitzl, Franzensbad, Frau Fachlehrer Marie Schilhabl, Elbogen, Herr Realschuldirektor Dr. Zettl, Elbogen. Besonderer Dank gebührt Herrn Diplom-Ing. H. Höfler, Direktor des Quellenamtes, Karlsbad, und Herrn Diplom-Ing. R. Zörkendörfer, Direktor der Sprudelsalzwerke und Quellenbetriebe, die im Auftrage des Herrn Oberbürgermeisters der Kurstadt Karlsbad, Richard Rusy, die im Laufe der Untersuchung notwendigen Materialien auch zu jener Zeit übermittelten, als die Heimat unter Fremdherrschaft stand.

Zusammenfassung.

Es wurde mit einer sehr empfindlichen Methode der Uran-gehalt verschiedener Gesteine, Sedimente und Mineralien des Karlsbader Thermalgebietes untersucht und die Ergebnisse mit angrenzenden Vorkommen und weiter entfernt sich vorfindenden verglichen. Hierbei zeigte sich, daß Granite des Karlsbader Thermalgebietes dem bisher aufgefundenen Höchstwert an Uran der Größenordnung 10^{-6} (1 bis $3.9 \cdot 10^{-6} g\ U/g$ Granit) entsprechen, während die angrenzenden typischen Granite des Elbogener Gebirges ihn nicht erreichten. Der aplitische Granit des Hans Heiling, als Ausläufer des Elbogener Gebirges enthält genau $1 \cdot 10^{-6} g\ U/g$ Granit. Die Ursache liegt zunächst daran, daß die ältesten Granite des Elbogener Gebirges starken Pressungen ausgesetzt waren, wodurch sie vielfache Störungen erlitten, die Mitursache sind, daß sie leicht verwittern. Aber auch bei unverwitterten Elbogener Graniten wurden nie die Uranwerte der Granite des Karlsbader Thermalgebietes erreicht, die sich als kieselsäurereicher ergaben.

Es war allgemein feststellbar, daß Granite durch Verwitterung uranärmer wurden. Bei Elbogener Graniten wurden die Gesteinsbestandteile: Schwarzer Glimmer und Orthoklas, uran-

haltig gefunden; der Urangehalt des Glimmers übertraf den des Orthoklas.

Der Höchstwert des Sprudelsinters, der sich scheinbar bei längerem Liegen des Minerals vermindert, ist mit $2 \cdot 10^{-6} \text{ g U/g Mineral}$ gefunden worden, in Quellockern erreichte er den Wert $7 \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ g U/g Ocker}$. Den Höchstwert des Urangehaltes in der Sprudelschale hatten die schwarzen Bänder des Sprudelsteines mit $2 \cdot 66 \cdot 10^{-5} \text{ g U/g Sprudelstein}$. Verschiedene Färbungen ergaben verschiedene Urangehalte; weiße Sprudelsteine sind uranfrei. Der Baryt wurde nicht als Ablagerung aus den Thermen angesprochen, sondern ist hervorgegangen aus dem Bariumsilikat des Orthoklasses und den am Kontakt des Gesteins reagierenden Sulfationen der Thermen. Niederschläge von großen Oberflächen adsorbierten Bariumionen, so daß auch zuweilen Quellocker kleine Barytmengen enthalten. Der Karlsbader Baryt enthält nur Uranspuren eingeschlossen, die bis $2 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ g/g Baryt}$ ermittelt wurden. Hingegen sind sie mit teils sichtbaren, teils kaum sichtbaren Auflagerungen bedeckt, die verschiedene Färbungen haben können. Ihre Zusammensetzung ist ähnlich den Sinterablagerungen; in ihnen konnte neben den Bestandteilen des Sinters und der Sprudelsteine Kupfer-, fallweise Blei- und durch Wasserstoff im Entstehungszustand in Schwefelwasserstoff überführbare Schwefelionen nachgewiesen werden. Sie enthalten verhältnismäßig größere Uranmengen, die im Höchstfall $2 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ g U/g Barytaulagerung}$ erreichten. Es konnten auch in den Kaolinlagerstätten sowie in den diluvialen Ablagerungen der Drahowitzter Terrasse Uranmengen nachgewiesen und mengenhaft erfaßt werden. Ob Uran auch im Sprudelwasser bzw. im Mühbrunn von Karlsbad enthalten ist, wird Gegenstand anschließender Untersuchung sein. Zur Zeit liegt lediglich der Schluß nahe, daß Thermen, die uranhaltige Sedimente absetzen, es enthalten dürften, zumal sie nachgewiesenermaßen den uran-bariumhaltigen Feldspat in ähnlicher Weise aufschließen, wie es bei einem schmelzflüssigen Karbonataufschluß der Fall ist, nur mit dem Unterschied, daß die Karbonate, hervorgegangen aus hydrothermaleme Aufschluß, zwischenstufig andere Zusammensetzungen haben. Es ist auch noch die Frage zu lösen, ob der wahrscheinliche Urangehalt der Karlsbader Quellen im Gleichgewicht zu dem bisher wiederholt bestimmten Radiumgehalt ist. Die zeitraubenden Vorarbeiten zu diesen Untersuchungen sind derzeit von den städtischen Sprudelsalzwerken in Karlsbad in Angriff genommen und werden vom Verfasser in Wien zu Ende geführt werden.
