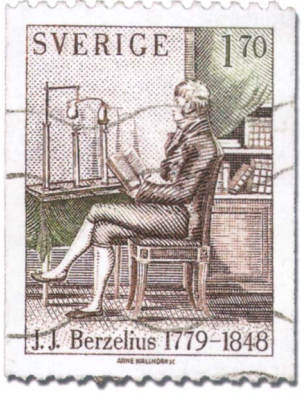
Thorium en thoriummineralen

door Wilfred R. Moorer

Wie kent niet de gloeikousjes die de kampeerder licht geven als er propaan- of butagas in verbrand wordt? Die kousjes bevatten een beetje thoriumoxide, dat in de hete gasvlam verantwoordelijk is voor het bijzonder heldere licht ervan. Thoriumoxide heeft van alle metaaloxiden het hoogste smeltpunt: 3300 °C. Daarom ook wordt thorium gebruikt in laselektroden en in enkele andere legeringen die zeer hoge temperaturen ondergaan.
Ook werd en wordt thorium nog wel gebruikt voor de fabricage van sterk lichtbrekende glassoorten voor de wetenschap, als reactiemengsel/katalysator en in sommige vacuumbuizen. Verder weet men met thorium niet zo goed raad, het is eerder lastig dan nuttig.
Dat komt omdat thorium, als het kleine broertje van uranium, ook radioactief is.

In de aardkorst

Er is in de aardkorst ongeveer drie maal zoveel thorium als uranium aanwezig. Ongeveer 7 delen per miljoen, ofwel 7 gram per ton, is toch nog zo'n 20 gram per kubieke meter gesteente. Lokaal, vooral in granieten en syenietgesteenten, vinden we veel meer thorium. Dat Th zit dan in de typische mineralen die enkele - tot tientallen procenten thorium bevatten. Dat zijn vooral Monaziet, Zirkoon, Bastnaesiet, Xenotiem, Thoriet, Thorianiet, Uraniniet, Euxeniet en Aeschyniet. Veel thoriummineralen zijn, veel beter dan uraniummineralen, bestand tegen geochemische verwering en transport. Als het gesteente verweert wordt het uranium al snel opgelost en weggevoerd, het thorium blijft onopgelost en vast aanwezig in zijn mineralen, die maar over relatief korte afstanden worden vervoerd. Daardoor komt het dat in zanden en andere sedimenten en sedimentgesteenten de verhouding Th/U veel groter is dan in de oorspronkelijke gesteenten.



Afb. 1. Postzegel met Berzelius, een beroemd Zweeds mineraloog.

Na veel verrassingen en met veel moeite deed de beroemde Zweedse chemicus Berzelius (afb. 1) in een zwaar zwart Noors mineraal de ontdekking (in 1828) van een nieuw metaaloxide, dat hij "thoria" noemde, naar de Noorse god Thor. Daarna werd dat mineraal Thoriet genoemd. Pas veel later, in 1898, werd de radioactiviteit van thorium ontdekt door Mme Marie Curie (afb. 2) en, onafhankelijk van haar, door C.G. Schmidt.
Een van de producten van de thoriumradioactiviteit is het eveneens radioactieve radon. Radon is een gas dat vrijkomt uit gesteenten, mineralen en bouwmaterialen (gips, beton) die (een beetje) thorium bevatten. Ventilatie kan het ophopen van radongas uit voorraden thorium en uit thoriumhoudende materialen tegengaan.



Afb. 2. Madame Marie Curie, die in 1898 de radioactiviteit van thorium ontdekte.

Bij de productie van titanium, zirconium en van de zeldzame-aardmetalen uit Monaziet-erts, en uit zware zanden (Monaziet-, titaan- en zirkoonzanden) komt tevens thorium beschikbaar. Monaziet bevat rond de 5% thorium. Omdat er veel meer vraag is naar Monaziet dan er nodig is voor de vraag naar thorium blijft het thorium op voorraad liggen. Aangezien de producenten moeten voldoen aan allerlei milieu- en stralingseisen wordt het overbodige thorium als een lastige kostenpost gezien.
Men zoekt dan ook naar thorium-arme Monazietvoorkomens. Dat kan in de toekomst anders worden als het thorium gebruikt zou worden in kernreactoren, waarbij de productie van het gevaarlijke plutonium door conventionele kernreactoren komt te vervallen. Misschien dus een nieuwe toekomst voor thorium en voor de Monazietvoorkomens in Brazilië, India, Sri Lanka, Australië, Malaysia, Oeganda,Noorwegen, Canada, de USA en Rusland. Het thorium in de aardkorst bevat namelijk meer energie dan al het uranium en de fossiele brandstoffen samen. Men zou thorium dus beter de grote zus van uranium kunnen noemen dan het kleine broertje.

De mineralen

Van grote zus is echter geen sprake als we als verzamelaar de thoriummineralen vergelijken met de uraniummineralen. We zien dan een povere 40 thorium- tegenover ruim 200 verschillende uraniummineralen (zie Gea 1999, nr. 2). En dat niet alleen, want op een paar uitzonderingen na maken de thoriummineralen maar een weinig spectaculaire indruk. Je kan wel zeggen dat het al gauw neerkomt op saaie bruine en zwarte brokjes. Zelfs de doorgewinterde micromounter is niet erg te spreken over kleur en vorm van de zeldzame kristallen. Daar staat dan weer tegenover dat de chemicus en de systematicus zich nog wel verbazen over de spannende en ingewikkelde samenstelling van veel van de thoriummineralen. Die "zien" in de begeleidende elementen yttrium, de zeldzame-aardmetalen, zirconium, niobium, tantaal, titaan en uraan een exotisch gezelschap metalen!
Slechts in vier van de negen mineraalklassen is thorium vertegen-

woordigd. Dat zijn de Oxiden, de Silicaten, de Carbonaten en de Fosfaten.

Oxiden
Thorianiet is wel het eenvoudigste mineraal in deze groep. De formule luidt: ThO_2. De zware, matte tot pekzwart glimmende, kubusvormige kristalletjes zijn interessant als verzamelobject. Afb. 3.



Afb. 3. Thorianiet-kristallen. Het grootste exemplaar meet 5 x 5 mm. Madagascar.

Ook interessant is het in kristallen voorkomende **thoriumhoudende Uraniniet:** $(U,Th)O_2$, vroeger wel "Bröggeriet" genaamd, naar de Noorse geoloog Brøgger. Afb. 4. Massieve Uraniniet (pekblende) bevat meestal wel wat thorium, maar is in dit kader minder interessant.
Het zeldzame aardmetaal cerium vormt samen met thorium het mineraal **Cerianiet**: $(Ce,Th)O_2$. Dit is een eenvoudig voorbeeld van het in mineralen samengaan van zeldzame-aardmetalen en thorium.



Afb. 4. Postzegel met Brøgger, veelzijdig Noors geoloog.

Aanmerkelijk ingewikkelder samengesteld zijn de thoriumoxiden met titanium, niobium, calcium, yttrium en de zeldzame-aardmetalen.
Het mineraal **Aeschyniet** is daar een typisch voorbeeld van. Kijk maar eens naar de formule: $(Ca, Ce, La, Y, Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$, waarin die metalen achterelkaar worden weergegeven.
In de naam is dat ook mooi terug te vinden: "aeschyn" betekent schaamte, vanwege de onmacht van de toenmalige chemici en mineralogen om de diverse metalen in dit mineraal van elkaar te (onder)scheiden!
Er werden destijds ook allerlei andere namen aan Aeschyniet gegeven (bijvoorbeeld "prioriet" en "blomstrandien") voor op het oog verschillende mineralen, die later dus in wezen hetzelfde bleken. Ook de huidige verzamelaar zal er niet in slagen zo even op het oog Aeschyniet te herkennen. We gaan dus maar af op de gegevens van de experts.
In aard, wezen, en formule lijken de mineralen **Euxeniet** (*euxenos* betekent zoiets als "gastvrij", vanwege de vele metalen die een onderkomen in dit mineraal hebben), **Yttrocrasiet** en **Polycraas** (*poly* = veel, *krasis* = rijk, mengsel) erg veel op Aeschyniet. **Zirkeliet** (naar prof. F. Zirkel) bevat, makkelijk te onthouden, ook nog zirconium, evenals **Zirkonoliet**. **Thorutiet**, je ziet het aan de naam, bevat behalve thorium ook nog uranium, terwijl **Branneriet** het overeenkomstige uraniummineraal is dat (vaak) thorium bevat.

De formules van mineralen die zeldzame-aardmetalen en yttrium bevatten worden officiëel voorzien van een achtervoegsel "-(ZA)", waarbij op de plaats van ZA het symbool van yttrium of van het zeldzame-aardmetaal komt dat in dat mineraal overheerst.
Zo hebben we Aeschyniet-(Ce) en Aeschyniet-(Y), terwijl er van Euxeniet alleen het Euxeniet-(Y), en van Cerianiet alleen Cerianiet-(Ce) is. Vaak, ook in dit artikel, worden die achtervoegsels gemakshalve weggelaten.

Als een mineraal veel thorium of uranium bevat is het radioactief en moet men oppassen met dergelijke "stralende" verzamelstukken (zie het artikel "Stralende verzamelingen" in dit nummer). Een van de gevolgen van een aanzienlijke radioactiviteit kan zijn dat de kristallen van het mineraal na verloop van (veel) tijd hun regelmatige inwendige structuur verliezen. Ze "verglazen", en krijgen daarbij vaak een obsidiaan-achtig aanzien (glimmend-zwart, schelpvormige breuk). Met een vakterm heet dat *metamict*. Overigens kan door (kunstmatige) verhitting zo'n kristalstructuur soms weer hersteld worden. Veel van de bovengenoemde mineralen (die zeer lang geleden zijn gevormd) zijn in metamicte toestand, hetgeen ook vaak te zien is.

Carbonaten
Er zijn in feite maar twee echte thoriumcarbonaten, namelijk **Thorbastnaesiet** en **Tuliokiet.** Veel bekender is echter de "gewone" Bastnaesiet, een cerium-fluorcarbonaat. Maar in dit Bastnaesiet is een gedeelte van de ceriumplaatsen in feite ingenomen (bezet) door andere zeldzame-aardmetalen, calcium, yttrium en ook vaak een beetje thorium. In dit laatste geval is het Bastnaesiet ook een beetje radioactief. Thorbastnaesiet is natuurlijk altijd radioactief.

Fosfaten
Monaziet, officiëel Monaziet-(Ce) genaamd, is verreweg het bekendste, mooiste, interessantste en belangrijkste thoriumfosfaat. Afb. 5. De formule $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ geeft de hoofdbestanddelen. Monaziet komt voor in granieten, syenieten, nefeliensyenieten, gneizen, en hun pegmatieten en sedimenten. Vooral in pegmatieten kan Monaziet grote kristallen vormen, terwijl kleine maar zeer fraaie kristalletjes in allerlei exotische voorkomens kunnen optreden. Monaziet-houdende zanden worden gebruikt als erts voor de winning van cerium, lanthaan en de andere zeldzame-aardmetalen. Voorlopig is thorium daarbij alleen maar lastig.



Afb. 5. Postzegel uit Oeganda met monaziet. Monaziet is het belangrijkste thorium-erts.

De naam komt van *monazein*, dat zoiets als "alleen zijn" betekent, naar aanleiding van het voorkomen van grote solo-kristallen van het mineraal in het Ilmen-gebergte, Oeral, Rusland.
Het zusje van Monaziet, het yttriumfosfaat **Xenotiem**, bevat ook vaak wat thorium en lijkt soms verschrikkelijk veel op haar.
Andere, veel zeldzamer thoriumfosfaten zijn: **Cheraliet**, **Brabantiet** (naar de Brabant-pegmatiet bij Karibib, Namibia), **Brockiet**, **Grayite**, **Eylettersiet** en de uranylmineralen **Althupiet** en **Kivuiet**.

Silicaten
Er zijn 20 thoriumsilicaten. **Thoriet**, het "oudste" thoriummineraal, kan eenvoudig als $(Th,U)SiO_4$ worden geschreven. Ook een uraniummineraal dus. Het mineraal ziet er zwart of bruin uit, zelden of nooit in kristallen. Gelukkig is er, voor de verzamelaar, ook een leuke oranje-bruine variëteit met uitgesproken wasglans. De bijnaam ervan luidt "orangiet".
Huttoniet, **Thorogummiet**, **Umbozeriet** en **Ekaniet** behoren tot de zeldzame thoriummineralen met maar weinig (of geen) zeldzame-aardmetalen erin. Wel van deze metalen voorzien zijn: **Yttrialiet**, **Perrieriet**, **Iraqiet**, **Karnasutiet**, **Tritoniet**, **Vicaniet**, **Abernakiet**, **Phosinaiet**, **Saryarkiet**, **Steenstrupien** (afb. 6) en **Thorosteenstrupien**. Maar ook deze mineralen zijn rariteiten met een onaanzienlijk en weinig inspirerend voorkomen.
De naamgeving van de laatste twee mineralen danken we aan



Afb. 6. Etiket voor Steenstrupien, 37 x 70 mm.

Knud Johannes Vogelius Steenstrup, een Deense geoloog.
Het bekende mineraal **Zirkoon**, het zirconiumsilicaat met formule $ZrSiO_4$, heeft meestal de ons inmiddels welbekende gasten aan boord en kan dan geschreven worden als (Zr, Y, Ce, La, U, Th)$(Si,P)O_4$. Samen met zusjes Xenotiem en Monaziet vormt dit trio een gastvrij huis voor thorium en de zeldzame-aardmetalen. Voor de verzamelaar vormt dit interessante trio, eigenlijk veel meer dan de echte thoriummineralen, het aantrekkelijke hoogtepunt van een thoriumcollectie.

Tot slot

Men zou kunnen vermoeden dat de mineralen Thoreauliet, Thorikosiet en Thortveitiet thorium bevatten. Dat is niet zo.
Thoreauliet is een tinmineraal, genoemd naar Jacques Thoreau.
Thorikosiet is een loodmineraal, genoemd naar de vindplaats Thorikos, Laurion, Griekenland en **Thortveitiet** is een mineraal met het exotische metaal scandium als hoofdbestanddeel. Daarmee zijn we min of meer terug bij thorium, omdat scandium sterk verwant is met yttrium, er Y in Thortveitiet zit, en thorium, zoals u nu weet, vaak in Y-mineralen en dus ook wel in Thortveitiet zit. De naam komt echter van Olaf Thortveit.
Maar het zou natuurlijk kunnen dat de naam Thortveit iets met de god Thor te maken heeft, zodat we dan alsnog aan thorium vastzitten.
Tenslotte wordt met "Thucholiet" een natuurlijk, asfalt-achtig mengsel aangeduid dat Th, U, C, H en O bevat. Oftewel thorium, uranium, koolstof, waterstof en zuurstof. Als we bedenken dat asfalt, aardolie, butaan en propaan tot de koolwaterstoffen behoren en brandbaar zijn, dan zijn we weer terug bij het begin van dit artikel, en terug bij grote broer (of kleine zus?) uranium. Behalve met de gewone eigenschappen en eigenaardigheden van de mineralen van thorium en uranium hebben we natuurlijk te maken met de bijzondere eigenschappen vanwege de (geringe) radioactiviteit ervan. Met een beetje nadenken en met handig verpakken van onze verzamelstukjes hoeft dit geen enkel bezwaar te zijn en kan men ook van thorium- en uraniummineralen genieten.

GEOCOMpositie 7

Een rijk sulfide-erts in een onderzeese vulkaan

Zo'n 400 km ten zuiden van Tokyo ligt een onderzeese caldera, de Myojin Knoll. De rand van de caldera ligt 520-880 m onder zeeniveau en heeft aan zijn top een doorsnede van 7 km.
De bodem binnen de krater ligt op 1350-1400 m diepte en beslaat daar een oppervlakte van ongeveer 4x3 km. Hitte afkomstig van de onder de krater gelegen magmakamer leidt tot hydrothermale convectiestromen in de ondergrond, waarbij tal van zware metalen uit de aardkorst worden uitgeloogd. Dat met metalen verrijkte, hete water stijgt weer op via spleten of vulkanische gangen en kan daarbij weer uit de zeebodem tevoorschijn komen. Door de plotselinge afkoeling die dan optreedt, slaan sulfiden neer waarin tal van metalen zijn opgenomen.
Uit soortgelijke afzettingen elders kent men hoge concentraties koper, zink, lood, zilver en goud.
Al in 1986 werd vastgesteld dat sommige van die monsters hydrothermale sulfiden bevatten, en later werd vastgesteld dat het water boven de bodem van de caldera veel methaan bevat, wat wijst op het nog steeds vrijkomen van hydrothermale vloeistoffen. Op basis van deze bevindingen werd gezocht of er een ontginbaar sulfide-erts aanwezig was. De Myojin Knoll caldera is daartoe inmiddels sinds 1991 23 keer onderzocht met bemande duikboten, waarbij monsters werden verzameld.
Het gezochte ertslichaam is nu gevonden. Het bevindt zich op een relatief vlak deel van de bodem van de caldera (1210-1360 m diep), boven een hydrothermaal systeem dat zijn weg vindt door een vulkanisch toevoerkanaal, dat grotendeels is opgevuld met breccies die bij de explosie van de vulkaan werden gevormd.
Het zichtbare deel van het sulfide-lichaam beslaat een oppervlakte van 400x400 m; sonarmetingen geven aan dat het gemiddeld zo'n 30 m dik is. Ook zijn er een soort schoorstenen, waaruit nog steeds hydrothermaal water opstijgt, en waar afzetting van sulfiden naar alle waarschijnlijkheid ook nog steeds plaats vindt.
De 'schoorstenen' hebben een wand die rijk is aan chalcopyriet, waarin hoge concentraties goud (2,5 ppm) en zilver (83 ppm) voorkomen, maar binnenin de schoorstenen zijn die concentraties nog veel hoger: daar komen vooral sfaleriet, anhydriet en silica voor, met concentraties goud van resp. 31, 3,5 en 2,9 ppm, en concentraties zilver van 1609, 180 en 36 ppm.
Andere elementen die in relatief hoge concentraties voorkomen zijn arseen (met lokaal maximaal 1,9%), antimoon (2,8%), cadmium (0,89%), koper (30,7%), lood (11%), zink (52,1%), ijzer (32,3%) en barium (45,5%).
Het gaat dus om een potentieel zeer rijk ertslichaam, maar winning zal wel niet plaatsvinden vanwege de ligging van het ertslichaam en vanwege de uiterst fijne wijze waarop vooral het goud en zilver in het sulfide zijn opgenomen.

Iizasa, K., Fiske, R.S., Ishizuka, O., Yuasa, M., Hashimoto, J., Ishibashi, J., Naka, J., Horii, Y., Fujiwara, Y., Imai, A. & Koyama, S., 1999. A Kuroko-type polymetallic sulfide deposit in a submarine silicic caldera. Science 283, p. 975-977.

A.J. van Loon